CHIMIE TEHNICĂ

AURORA REISS

Editura Universitaria Craiova

AURORA REISS

CHIMIE TEHNICĂ

Editura Universitaria
Craiova, 2007

Referenți științifici:
Prof.univ.dr. MIRCEA PREDA
Prof.univ.dr.ing. ȘERBAN BLEJOIU

Copyright © 2007 Universitaria
Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale

Reiss, Aurora
CHIMIE TEHNICĂ / Aurora Reiss – Editura Universitaria, 2007
(Tipografia Universității din Craiova)
218 p.;
24 cm;
Bibliogr.
ISBN: 978-973-742-785-4

Apărut: 2007
Tipografia Universității din Craiova
Str. Brestei, nr.156A, Craiova, Dolj, România
Tel.: +40 251 598054

Tipărit în România

Prefață

Chimia, ca știință fundamentală, este prezentă în toate domeniile activității umane, astfel încât interesul pentru această știință trebuie să fie constant întreținut. Nu poate fi conceput progresul științific și tehnic în nici un domeniu, fie al producției materiale, fie social, fără prezența și progresul chimiei.

Consider că este necesar ca viitorii specialiști din industrie să cunoască noțiuni fundamentale de chimie generală (structura substanțelor, noțiuni de termochimie, cinetică, electrochimie, coroziune și protecție anticorozivă) dar și unele proprietăți chimice și fizico-chimice ale materialelor cu care vin în contact : metale și aliaje, electroliți și neelectroliți, semiconductori, cristale lichide, compuși macromoleculari, materiale magnetice etc.

În aceste condiții, apariția lucrării pune la dispoziția studenților de la facultățile tehnice minimul necesar de informații de chimie într-un limbaj accesibil. Elementele de chimie prezentate facilitează înțelegerea noțiunilor cuprinse în alte discipline, cum ar fi : tehnologia materialelor, electrotehnică, fizică, etc.

Ținând cont că, întru-un spațiu atât de restrâns sunt abordate multe noțiuni, consider că lucrarea poate să fie îmbunătățită, așa încât, sugestiile sunt binevenite și se va ține cont de ele la o nouă ediție.

Autoarea

CUPRINS

1. Noțiuni generale privind structura atomului 7
1.1. Modele atomice 7
1.2.Construcția învelișului electronic al atomului 13
2. Sistemul periodic al elementelor 16
2.1. Sistemul periodic și legea periodicității 16
2.2.Variația proprietăților fizice și chimice ale elementelor în sistemul periodic 18
3. Legătura chimică 26
3.1. Legătura ionică 27
3.2. Legătura covalentă 32
3.3. Teorii asupra legăturii metalice 35
3.3.1. Teoria gazului electronic 35
3.3.2. Teoria benzilor de energie 36
3.3.3. Teoria legăturii de valență 40
4. Proprietățile caracteristice metalelor 43
4.1. Structura cristalină 43
4.2.Proprietăți optice și mecanice 44
4.3. Proprietăți fizice 46
4.4. Aliaje 53
5. Termodinamica chimică 62
5.1. Obiectul termodinamicii 62
5.2. Termochimia 63
5.2.1. Entalpia 63
5.2.2. Legile termochimiei 65
5. 3. Entropia 68
5. 4. Energia liberă și entalpia liberă 70
5. 5. Afinitatea proceselor 72
6. Cinetica chimică 73
6.1. Viteză de reacție. Ordin de reacție 73
6.2. Factori care influențează viteza de reacție 78
6.3. Echilibrul chimic 83
6.3.1. Legea acțiunii maselor 85
6.3.2. Factori care influențează echilibrul chimic 86
7. Electrochimie 88
7.1. Disocierea electrolitică 88
7.2. Teoria electroliților tari 90
7.3. Potențial de electrod 94
7.4. Pile electrice 98
7.5. Electroliza 105
8. Coroziunea și protecția anticorozivă 112
8.1. Natura și clasificarea coroziunii 112
8.2. Coroziunea chimică 113
8.3. Coroziunea electrochimică 116
8.4. Metode de prevenire și combatere a coroziunii 124

8.4.1. Alegerea rațională a materialului anticoroziv, a tipului de construcție și a condițiilor de exploatare a utilajului 124
8.4.2. Aplicarea depunerilor și peliculelor protectoare 125
8.4.3. Prelucrarea mediului coroziv 133
8.4.4. Aplicarea metodelor electrochimice de protecție 135
9. Compuși macromoleculari 138
9.1. Clasificarea compușilor macromoleculari 138
9.2. Obținerea compușilor macromoleculari 140
9.3. Proprietățile compușilor macromoleculari 142
9.4. Compuși macromoleculari reprezentativi 152
10. Materiale magnetice 159
10.1. Materiale magnetice dure 159
10.2. Materiale magnetice moi 161
10.3. Lichide magnetice 163
11. Semiconductori 165
11.1. Aspecte generale 165
11.2. Aplicații 167
12. Cristale lichide 170
12.1. Aspecte generale 170
12.2. Proprietățile cristalelor lichide 172
12.3. Aplicații 174
13. Substanțe luminofore 175
13.1. Aspecte generale 175
13.2. Aplicații 177
14. Combustibili și lubrifianți 179
14.1.Combustibili 179
14.1.1. Aspecte generale 179
14.1.2. Caracteristicile fizico-chimice ale combustibililor lichizi 181
14.1.3. Îmbunătățirea calității combustibililor lichizi 190
14.2. Lubrifianți 192
14.2.1. Aspecte generale 192
14.2.2. Proprietăți fizico-chimice ale lubrifianților lichizi 193
14.2.3. Îmbunătățirea calității uleiurilor prin aditivare 197
14.2.4. Uleiuri sintetice și unsori consistente 201
14.2.5. Lubrifianți solizi 203
15. Materiale ceramice 205
15.1. Materiale ceramice clasice 205
15.2. Materiale ceramice speciale 205
15.3. Compozite speciale 206

Anexe 210
Bibliografie 215

1. NOȚIUNI GENERALE PRIVIND STRUCTURA ATOMULUI

1.1. Modele atomice

Modelul atomic E. Rutherford este un model planetar care consideră atomul alcătuit dintr-un nucleu central încărcat pozitiv, extrem de mic în raport cu atomul, dar concentrând practic întreaga masă a acestuia, în jurul căruia se rotește un număr de electroni (pe orbite circulare) care îi neutralizează sarcina.

Acest model contravine legilor mecanicii clasice, conform cărora electronii în mișcarea lor în jurul nucleului ar trebui să emită energie radiantă, să piardă treptat energie, deci să se rotească pe o orbită în spirală. Ca urmare, atomii ar trebui să fie luminoși și să aibă o viață efemeră, ceea ce realitatea infirmă.

Modelul atomic N. Bohr. În anul 1913, fizicianul danez Niels Bohr apelând la teoria lui Max Planck (care considera că energia ca și masa, este discontinuă fiind alcătuită din cuante elementare hv a căror mărime depinde de frecvența v la care se produce emisia sau absorbția de energie iar h este constanta lui Planck și reprezintă cuanta elementară de acțiune, $h=6,2559 \cdot 10^{-34}$ J · s), sintetizează principiile care stau la baza modelului său în două postulate:

1. în atomii neexcitați (aflați în stare fundamentală) electronii se mișcă în câmpul nucleului numai pe anumite orbite (permise) circulare fără să emită sau să absoarbă energie;

2. în atomii excitați se produc mișcări discontinue ale electronilor, care au loc cu absorbție sau emisie de cuante de energie de o anumită frecvență.

Prin absorbție de energie cuantificată, electronul efectuează o tranziție de pe un nivel mai scăzut în energie E_1, pe un nivel mai bogat în energie E_2. Cuanta absorbită, hv, conform legii conservării energiei, este: $hv = E_2 - E_1 = \Delta E$.

În stare excitată atomul nu este stabil, iar electronul revine la starea inițială E_1 prin emisia unei cuante de energie egală cu cea absorbită.

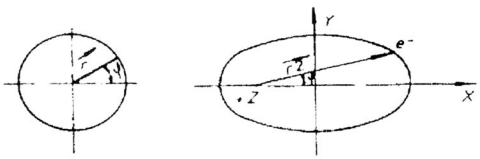
Starea de energie minimă (stabilitate maximă) a unui atom se numește *stare fundamentală.* Toate celelalte stări mai bogate în energie se numesc *stări excitate.*

Rezultă că electronul se rotește în jurul nucleului numai pe orbitele care satisfac în același timp următoarele două condiții: *condiția de echilibru dinamic a electronului în mișcare pe o orbită circulară, staționară, și condiția de cuantificare.*

Modelul Bohr permite calcularea frecvențelor liniilor spectrului optic al atomului de hidrogen și al ionilor hidrogenoizi He^+, Li^{2+} (care au un electron), care se formează temporar în tuburile de descărcări electrice.

Modelul atomic cuantificat Bohr-Sommerfeld. Studiul atent al liniilor spectrale cu aparatură perfecționată, a permis constatarea faptului că, în locul unei linii spectrale constatate de Bohr, sunt grupe de linii foarte apropiate, numite *multipleți.* Deci, trebuie admis că un nivel energetic conține mai multe subnivele cu energii foarte apropiate. Pentru explicarea acestui fapt, Sommerfeld a propus un nou model atomic pornind de la premiza că *mișcarea electronului pe o orbită circulară este un caz particular al mișcării pe orbite eliptice.*

Mișcarea electronului pe o orbită eliptică necesită două grade de libertate, corespunzătoare celor două coordonate: r-raza vectoare care determină distanța electron–nucleu și unghiul azimutal ϕ care determină poziția electronului (Fig. 1.1.).



a). b).

Fig. 1.1. Mișcarea electronului pe traiectorii cu:
a) r-constant, ϕ-variabil; b) r și ϕ variabile.

Sommerfeld stabilește că un nivel energetic dat este caracterizat prin *numărul cuantic principal n,* pentru care sunt posibile n orbite de aceeași energie dar de formă diferită, numite *orbite degenerate.* Astfel, el introduce noțiunea de *număr cuantic azimutal sau orbital l,* unde $0 \leq l \geq n-1$.

Pentru a deosebi între ele orbitele degenerate, acestea sunt caracterizate de un simbol: s, p, d, f....

Scindarea nivelului energetic duce la scindarea liniilor spectrale și la apariția structurii de multipleți.

În încercarea de a explica scindarea liniilor spectrale în mai multe linii, dacă atomul se află într-un câmp magnetic exterior perturbator (efectul Zeeman), s-a constatat că n și l sunt insuficiente, după cum insuficientă este și tratarea mișcării electronului doar în câmpul nucleului, pe traiectorie plană. Rezultă că, starea atomului se va putea determina dacă se acceptă o mișcare în spațiu a electronului, luând în considerare trei grade de libertate. Intervenția celui de al treilea grad de libertate (orientarea orbitelor permise față de câmpul magnetic exterior perturbator) explică dispariția degenerării și apariția unui

număr mai mare de linii, care se îndepărtează cu atât mai mult între ele, cu cât intensitatea câmpul magnetic exterior perturbator este mai mare.

A treia condiție de cuantificare introduce numărul *cuantic magnetic m,* care determină orientarea în spațiu a planului orbitei în prezența unui câmp magnetic exterior perturbator și *indică numărul de orbite (orientări) posibile într-un subnivel energetic (2l+1).*

În prezența unui câmp magnetic exterior perturbator degenerarea se suprimă, subnivelele caracterizate de numărul cuantic secundar *l* se scindează în (2l +1) orbite, în funcție de valorile lui *m,* determinând multiplicarea liniilor spectrale (Fig. 1.2.).

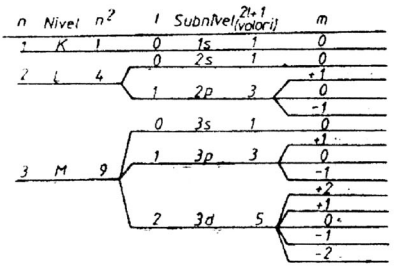


Fig. 1.2. Scindarea nivelelor energetice în prezența unui câmp magnetic exterior perturbator

Pentru a se explica scindarea liniilor spectrale în dubleți, precum și faptul că atomul de hidrogen posedă în stare fundamentală moment magnetic diferit de zero, s-a adus o nouă îmbunătățire modelului Bohr-Sommerfeld. Astfel, Goudsmit și Uhlenbeck formulează ipoteza existenței unui moment cinetic propriu electronului, care a fost atribuit unei mișcări de autorotație a electronului. Acest moment cinetic de spin a fost cuantificat prin *numărul cuantic de spin s*, singurul număr cuantic fracționar cu valorile $\pm 1/2$. Existența lui explică modificarea momentului cinetic orbital al electronului p_1 și dublarea liniilor spectrale.

Modelul atomic cuantificat Bohr-Sommerfeld a permis interpretarea corectă a spectrelor de linii ale hidrogenului dar nu a putut rezolva cazul atomilor mai complicați, începând chiar cu heliul.

Modelul atomic mecanic cuantic (ondulatoriu). Bazele mecanicii cuantice (ondulatorii) au fost elaborate de W. Heisenberg (1927) și E.

Schrödinger (1926), folosind teoria cuantelor a lui Max Planck şi ipoteza lui Louis de Broglie (1924) privitoare la caracterul dualist de comportare al electronului: corpuscul şi undă.

Louis de Broglie extinde dualitatea corpuscul–undă şi la particulele elementare cu masă finită şi viteză v diferită de a luminii, cum sunt particulele atomice şi subatomice. Rezultă că electronii din atomi se comportă atât ca particulă cât şi ca undă. Dar, în această situaţie apare imposibilitatea de determinare exactă, concomitent, a celor două proprietăţi.

Principiul incertitudinii sau nedeterminării al lui W. Heisenberg se referă la imposibilitatea de a cunoaşte exact starea electronului în atom (poziţia şi viteza) într-un anumit punct, la un moment dat. Cauza acestui fapt este dualitatea corpuscul–undă. Se poate cunoaşte numai o zonă de probabilitate maximă pentru a găsi electronul în spaţiul înconjurător nucleului.

În 1926 E. Schrödinger pornind de la conceptul ondulator al electronului, a stabilit o ecuaţie de undă, care descrie starea electronului în atom. În coordonate carteziene *ecuaţia lui Schrödinger* are următoarea expresie:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t - E_p)\Psi = 0$$

unde Ψ este funcţie de undă, E_t este energia totală, E_p esta energia potenţială.

Înlocuind derivatele parţiale de ordinul doi în raport cu direcţiile Ox, Oy şi Oz prin operatorul laplacian al funcţiei Ψ, ecuaţia lui Schrödinger se poate scrie sub formă concisă:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t - E_p)\Psi = 0.$$

La această ecuaţie se ajunge pe baza unui calcul matematic complicat, pornind de la principiile mecanicii cuantice aplicate particulelor atomice sau subatomice.

Max Born afirmă că, probabilitatea de a găsi electronul într-un element de volum dV din spaţiul înconjurător nucleului, este dată de pătratul amplitudinii funcţiei de undă Ψ:

$$dP = |\Psi|^2 dV$$

Funcţia de undă capătă un sens fizic numai dacă ne referim la pătratul modulului, care reprezintă probabilitatea ca la un moment dat electronul să se afle într-un element de volum dV din spaţiul înconjurător nucleului.

Astfel mecanica cuantică substituie noțiunea de *traiectorie* a electronului considerată ca orbită plană, cu noțiunea de *nor electronic*, sau *densitate de probabilitate*.

Soluțiile proprii ale ecuației lui Schrődinger conduc la forme geometrice spațiale, regiuni în jurul nucleului unde poate exista electronul, numite *orbitali atomici* sau *funcții orbitale*, care au semnificație matematică și fizică. Din rezolvarea ecuației lui Schrődinger putem afla *mărimea, forma și orientarea orbitalilor*.

Ecuația lui Schrődinger poate să fie rezolvată precis numai în cazul sistemelor simple, de exemplu, atomul de hidrogen. Pentru atomii multielectronici, rezolvarea ecuației se complică mult. Se obține concordanță între datele teoretice și cele experimentale numai dacă fiecare soluție a ecuației lui Schrődinger este caracterizată de trei numere cuantice n, l și m.

Fiecare soluție obținută pentru $\Psi_{n,l,m}$ reprezintă o stare energetică a electronului în atom (cuantificată prin n) cu o anumită formă spațială (determinată de l) și cu o orientare a momentului cinetic în spațiu, determinată de m.

Starea electronului în atom este determinată de patru numere cuantice. În teoria mecanicii ondulatori, numerele cuantice (care își păstrează aceleași valori ca și în modelul atomic Bohr-Sommerfeld) prezintă următoarele semnificații:

– *Numărul cuantic principal n*, indică nivelele de energie ale atomului și poate lua valorile numerelor naturale 1, 2, 3....($n \in N^*$). Pentru electronii atomilor în stare fundamentală, n poate lua valori de la 1 la 7, notate cu K, L, M, N, O, P, Q, corespunzând perioadelor sistemului periodic. Pentru fiecare valoare n, se obțin n^2 soluții matematice ale ecuației lui Schrődinger, respectiv n^2 orbitali degenerați dintr-un nivel energetic.

– *Numărul cuantic orbital (azimutal sau secundar), l,* determină forma spațială a orbitalilor atomici (simetria lor) (Fig.1.3.). Pentru un *n* dat, *l* poate lua n valori: 0, 1, 2, ...(n-1), deci $l \in N$, $0 \leq l \leq n-1$. Un nivel este scindat în *l* subnivelele separate, notate cu s, p, d, f, g, corespunzător valorilor lui $l = 0, 1, 2, 3, 4$. Prin urmare, în fiecare nivel *n* sunt *n* subnivele(substraturi).

– *Numărului cuantic magnetic, m,* determină orientarea spațială a orbitalilor într-un câmp magnetic exterior, perturbator.Acesta poate lua un număr de 2l + 1 valori, variind între $+l.....0.....-l$. Numărului cuantic magnetic reprezintă numărul de orbitali de egală energie (degenerați) corespunzători unui subnivel *l*.

– *Numărul cuantic de spin s* caracterizează mișcarea de rotație a electronului în jurul axei proprii, deosebind cei 2 electroni care ocupă un orbital. Poate lua maximum două valori ± 1/2, iar reprezentarea grafică a lor se face prin două săgeți cu vârfurile opuse.

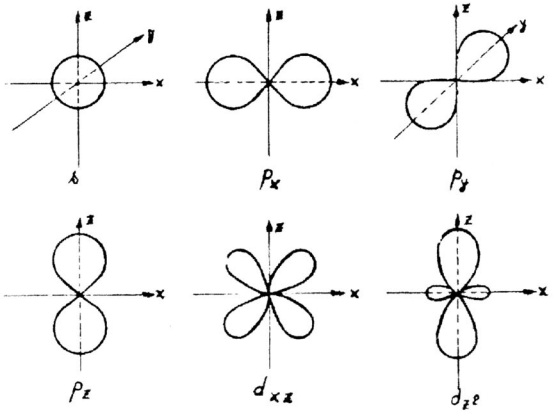


Fig. 1.3. Tipuri de orbitali atomici

În tabelul 1.1 sunt prezentate numerele cuantice care caracterizează orbitalele atomice ale primelor patru nivele energetice.

Tabelul 1.1. Distribuția electronilor în nivelele energetice cuantificate

Stratul electronic	Nivele energetice principale (orbitale) n	Subnivele energetice (orbitale) l	Tipul de orbitale	Orbitale energetice de acelaşi tip m	Nr.total de orbitale	Nr. maxim de e⁻ în subnivelele energetice	Nr.maxim de e⁻ în nivelele energetice principale
K	1	0	1s	0	1	2	2
L	2	0	2s	0	1	2	8
		1	2p	-1,0,+1	3	6	
M		0	3s	0	1	2	
	3	1	3p	-1,0,+1	3	6	18
		2	3d	-2,-1,0,+1,+2	5	10	
		0	4s	0	1	2	
		1	4p	-1,0,+1	3	6	32
N	4	2	4d	-2,-1,0,+1,+2	5	10	
		3	4f	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	7	14	

1.2 Construcția învelișului electronic al atomului.

Principiul minimei energii: *pentru un atom este caracteristică starea energetică minimă care corespunde stabilității lui maxime.*

Astfel, atomul de hidrogen se află în starea fundamentală când electronul său este amplasat pe orbitalul de energie minimă 1s. În stări excitate, acest electron poate ocupa orice alt orbital cu energie mai mare în următoarea ordine: 1s, 2s, p, 3s, p, d, 4s, p, d, f.....

Principiul minimei energii se respectă și în cazul atomilor multielectronici, completarea orbitalilor făcându-se în ordinea crescătoare a energiei acestora, începând cu orbitalul de energie minimă. Astfel, configurația electronică a unui atom se reproduce integral la atomii care îl urmează în sistemul periodic.

Structura electronică a unui atom diferă de cea a atomului precedent numai prin amplasarea *electronului distinctiv.*

La atomii mai grei, existând mai mulți electroni, asupra acestora se exercită nu numai forța de atracție electrostatică a nucleului, ci și acțiunile de respingere dintre electroni, precum și interacțiuni de natură magnetică între aceștia.

Ordinea crescătoare a energiei subnivelelor energetice se face conform *regulii sumei (n+l) minim* iar repartiția electronilor pe aceste subnivele, se face respectând *principiul excluziunii al lui Pauli* și *regula lui Hund.* Aceste reguli, deși nu au o fundamentare teoretică, sunt verificate experimental.

Regula sumei (n+l) minim (regula Klecicovschi): *subnivelele nl se succed în ordinea valorii minime pentru suma n+l, iar dacă sunt 2 orbitali cu aceeași valoare a sumei n+l, se ocupă mai întâi orbitalul cu n minim.*

Reprezentând grafic nivelele și subnivelele energetice (fig.1.4.) și figurând fiecare orbital printr-un cerc, sensul săgeții indică ordinea populării cu electroni a subnivelelor.

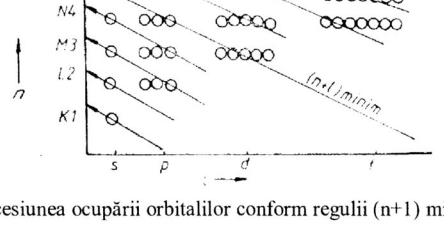


Fig. 1.4. Succesiunea ocupării orbitalilor conform regulii (n+l) minim

De la regula sumei (n+l) minim se cunosc două abateri şi anume: electronul distinctiv la La (Z=57) şi respectiv Ac (Z=89) se amplasează într-un orbital 5d şi respectiv 6d în loc de 4 f şi respectiv 5f.

Rezultă că popularea cu electroni a orbitalelor subnivelelor energetice nu respectă numai ordinea crescătoare a lui n. Totuşi, trebuie menţionat că la elementele grele, după popularea cu electroni, orbitalii se rearanjează din nou urmând această ordine.

Slater explică această rearanjare prin faptul că la atomii mai grei, electronii se află atât sub influenţa câmpului nuclear, cât şi al celorlalţi electroni. Electronii interpuşi între nucleu şi electronul considerat exercită un efect de ecranare, pe care Slater îl evaluează printr-o constantă de ecranare, stabilită pe baza unor reguli empirice care îi poartă numele. Constanta de ecranare σ indică micşorarea atracţiei electrostatice a sarcinii Z a nucleului, deci, electronul considerat va fi atras de nucleu printr-o sarcină nucleară mai mică, sarcină efectivă: $Z_{ef} = Z - \sigma$.

La completarea cu electroni a orbitalelor atomice trebuie să se respecte:

1. ***Principiul excluziunii al lui Pauli,*** stabileşte că: *într-un atom nu pot exista doi electroni cu aceleaşi valori pentru numerele cuantice n, l, m, s, electronii diferă cel puţin prin numărul cuantic de spin.*

Pe baza acestui principiu rezultă că numărul maxim de electroni pe un nivel energetic este: $2n^2$.

Ţinând seama de regula (n+l) minim şi de principiul excluziunii al lui Pauli se poate reprezenta ordinea în care se completează cu electroni subnivelele energetice şi numărul maxim de electroni de pe fiecare subnivel:

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ (5d^1)\ 4f^{14}\ 5d^{2\text{-}10}\ 6p^6\ 7s^2\ (6d^1)\ 5f^{14}\ 6d^{2\text{-}10}7p^6$.....

2. ***Regula lui Hund (principiul multiplicităţii maxime)*** se aplică la subnivelele pentru care $l > 0$, adică, care conţin mai mulţi orbitali de egală energie (degeneraţi): *orbitalii degeneraţi dintr-un subnivel se ocupă succesiv cu câte un electron de spin paralel şi numai după semicompletarea lor, urmează completarea cu al doilea electron de spin opus.*

Reprezentând orbitalii prin căsuţe, ordinea de completare a subnivelelor p şi d este cea din figura 1.5.

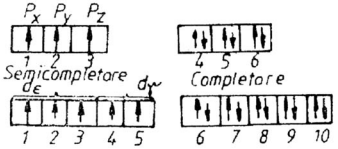


Fig. 1.5. Ocuparea succesivă a orbitalilor p şi d.

Consecințe ale acestei reguli :

- în cazul semicompletării unui subnivel cu electroni se obține o stare de joasă energie, deci de stabilitate relativ mare. De exemplu la $_{24}Cr$ unde ordinea completării este: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ are loc sorbția unui electron de pe 4s pe 3d pentru obținerea stabilității energetice prin semicompletarea orbitalilor 3d. În consecință, electronul de ionizare primară va fi de pe 4s, unde s-a înscris electronul distinctiv al 24-lea la construirea învelișului electronic al cromului.
- completarea întregului subnivel cu electroni (starea de minimă energie) respectiv de maximă stabilitate. De exemplu la $_{29}Cu$ ordinea completării cu electroni este $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. Electronul de ionizare primară va fi de pe 4s, unde s-a înscris electronul distinctiv al 29-lea la construirea învelișului electronic al cuprului.

Dar, în ambele cazuri menționate, dacă la completarea electronului distinctiv se respectă cerințele regulii $(n + l)$ minim, din cauza condițiilor de atracție și ecranare (Z_{ef}) apare o rearanjare a succesiunii energetice a nivelelor, astfel că ele urmează șirul numerelor cuantice n, iar în cadrul acestora, șirul crescător pentru valorile pe care le ia numărul cuantic l.

Configurația electronică a unui element se poate reprezenta prescurtat prin intermediul simbolului de "miez atomic", simbolul gazului rar ce precede elementul considerat, urmat de configurația electronică a subnivelelor în curs de completare, de exemplu, pentru $_{24}Cr$: $[_{18}Ar]3d^5 4s^1$.

Concluzii:

- în atomii multielectronici, orbitalii se populează succesiv cu electroni în ordine energetică crescătoare.
- un atom cu numărul de ordine Z are o configurație electronică identică cu a elementului precedent, cu număr de ordine Z-1, de care diferă numai prin locul electronului suplimentar, numit *electron distinctiv*. Poziția electronului distinctiv este deosebit de importantă, determinând proprietățile elementului.

2. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

2.1. Sistemul periodic şi legea periodicităţii

Odată cu precizarea noţiunii de element chimic (Lavoisier, sec. XVIII) şi cu descoperirea de noi elemente, încă de la începutul secolului XIX s-a impus, ca o necesitate obiectivă, problema clasificării elementelor pe baza unor criterii ştiinţifice.

Dintre toate încercările de clasificare cu care se confruntă chimia în jurul anilor 1860-1870, cea mai importantă aparţine chimistului rus D. I. Mendeleev, descoperitorul *legii periodicităţii: proprietăţile chimice şi fizice ale elementele se repetă periodic după anumite intervale în ordinea crescătoare a maselor lor atomice.*

S-au impus două forme ale sistemului periodic: *forma scurtă şi forma lungă.*

Tabelul publicat de Mendeleev în 1871 cunoscut ca forma scurtă conţine 7 perioade şi 8 grupe. Prima perioadă, foarte scurtă, cuprinde numai două elemente: H şi He. Perioadele scurte, 2 şi 3, conţin câte un element în fiecare coloană şi câte 8 elemente. Perioada a 4-a şi următoarele, numite perioade lungi, conţin câte două elemente în coloanele I–VII şi câte 3+1 elemente în coloana a VIII. Astfel, începând cu perioada a 4-a, fiecare grupă se divide în: subgrupa A (grupa principală) şi subgrupa B (grupa secundară). În grupa a VIII-a, pentru fiecare perioadă, gazele rare formează grupa principală sau grupa zero, iar triadele metalice: Fe, Co, Ni, Ru, Rb, Pd, Os, Ir, Pt, formează grupa secundară.

Forma lungă propusă de Rang şi îmbunătăţită în 1905 de Werner, reflectă cauza periodicităţii proprietăţilor fiind în strânsă concordanţă cu structura învelişului electronic al atomilor. În această formă, subgrupele secundare se înscriu între grupa II A şi III A în ordinea: III B– VIII B, I B şi II B.

În ambele forme ale sistemului periodic lantanidele şi actinidele sunt incluse global în grupa III B, iar individual sunt redate în afara tabelului.

Forma lungă ilustrează succesiunea completării învelişului electronic al atomilor, o dată cu creşterea numărului atomic şi cuprinde 7 perioade şi 18 grupe, iar pentru desemnarea grupelor se folosesc cifre arabe de la stânga la dreapta, de la 1 la 18.

Cu toate avantajele pe care le prezintă forma lungă a sistemului periodic, ea nu evidenţiază în mod clar asemănările şi deosebirile dintre elementele care aparţin grupelor principale şi secundare.

În anul 1913 fizicianul G. Moseley a studiat spectrul de raze X emis de anticatozi confecţionaţi din diferite substanţe simple. El a constatat următoarele: cu cât creşte masa atomică a elementului, liniile spectrale se deplasează spre lungimi de undă mai mici (frecvenţe mai mari) reuşind să stabilească o relaţie

liniară între rădăcina pătrată a frecvenței unei linii spectrale și numărul atomic al elementului respectiv:

$$\sqrt{\nu} = K(Z-1)$$

unde Z este numărul atomic care corespunde numărului de ordine care indică locul elementului în sistemul periodic.

Prin măsurătorile efectuate de Moseley nu numai că au fost eliminate nepotrivirile constatate la așezarea unor elemente în ordinea maselor atomice dar s-a precizat locul lantanidelor și posibilitatea existenței unui număr de șase elemente nedescoperite până atunci, având numerele de ordine 43, 61, 72, 75, 85 și 87.

Referitor la structura atomică, *importanța studiilor lui Moseley constau în concepția sa nouă despre numărul atomic Z al unui element, numeric egal cu numărul sarcinilor pozitive din nucleul atomic al acestuia.* Astfel, locul masei atomice, luat drept criteriu în clasificarea elementelor, l-a luat numărul atomic Z. Deci, *numărul atomic Z este egal cu numărul de ordine al elementului în sistem.*

Prin introducerea numărului atomic în locul masei atomice, clasificarea elementelor nu a mai fost o succesiune logică ci a devenit o clasificare naturală. Prin urmare, *în sistemul periodic, elementele sunt așezate în ordinea crescătoare a sarcinilor nucleelor atomice, iar proprietățile elementelor sunt funcții periodice ale numărului atomic Z.* Aceasta constituie forma actuală a legii periodicității.

Comparând așezarea elementelor în sistemul periodic cu structura învelișului electronic al atomilor se pot face următoarele aprecieri de ordin general:

- construcția fiecărei perioade începe cu electroni în ns și se termină cu electroni în np. Completarea orbitalilor s și p conduce la configurații de octet ceea ce indică terminarea fiecărei perioade cu un gaz rar;
- numărul perioadei în care se află un element este egal cu număr nivelelor electronice ocupate cu electroni din atomul acelui element;
- numărul atomic Z este egal cu numărul electronilor din atom;
- repetarea periodică a proprietăților elementelor este determinată de repetarea după un număr de elemente a configurației nivelului electronic exterior, al acestora;
- proprietățile chimice sunt influențate în principal de structura electronică a nivelului exterior (n), mai puțin de a penultimului (n-1) și cel mai puțin de structura nivelului antepenultim (n-2).

2.2. Variația proprietăților fizice și chimice ale elementelor în sistemul periodic

Din studiul variației proprietăților fizice și chimice ale elementelor în raport cu poziția acestora în sistemul periodic se remarcă două grupe reprezentative: unele proprietăți prezintă periodicitate, altele sunt aperiodice.

Proprietățile determinate de nucleu variază aperiodic, iar cele determinate de configurația electronică exterioară a atomilor variază periodic.

Proprietățile neperiodice sunt: numărul atomic (Z); masa atomică (A); spectrele de raze X.

Proprietățile periodice sunt:

- proprietățile fizice: raza atomică, volumul atomic, raza ionică, energia de ionizare, afinitatea pentru electron, potențialul redox, spectrele optice;
- proprietățile magnetice (dia- sau para-magnetismul);
- proprietățile sistemelor poliatomice: densitate, duritate, temperaturi de topire, fierbere și entalpiile respective, conductibilitatea electrică și termică;
- proprietățile chimice: capacitatea de combinare, caracterul electrochimic, oxido-reducător și acido-bazic.

Proprietățile neperiodice

Numărul atomic (Z) reprezintă *proprietatea fundamentală a atomilor* și crește monoton cu câte o unitate de la un element la altul.

Masa atomică (A) crește monoton de la primul element al sistemului până la ultimul. Masa atomică a fost considerată inițial proprietate fundamentală, ulterior s-a stabilit că este o *proprietate derivată* care depinde și de alcătuirea izotopică a elementelor.

Spectrele de raze X se caracterizează prin variația monotonă, liniară a frecvenței emise de elementele cu $Z > 11$, în funcție de sarcina nucleară Z.

Proprietățile periodice

Raza atomică. Dimensiunile atomilor se calculează în conformitate cu tratarea mecanic-cuantică a atomului și ținând seama că acestea depind de starea în care se află atomul: dacă este izolat (*raza atomică*) sau legat de alți atomi în molecule (*raza covalentă*) sau rețelele cristaline (*rază metalică, rază ionică*). Prin urmare, raza atomului izolat este diferită de a atomului implicat în legături chimice.

Deși în tratarea mecanic-cuantică noțiunea de rază atomică nu are semnificație deoarece norul electronic este difuz, pentru explicarea unor proprietăți ale atomilor, *se consideră ca rază a atomului liber, distanța de la nucleu la punctul de densitate radială maximă a orbitalului atomic ocupat.*

Raza atomică se calculează cu relația:

$$r = r_H \frac{(n_{ef})^2}{Z_{ef}}$$

unde: r_H = raza atomului de hidrogen, [nm];

n_{ef} = numărul cuantic principal efectiv utilizat în locul numărului cuantic principal conform corespondenței dată de Slater:

n	1	2	3	4	5	6
n_{ef}	1	2	3	3,7	4	4,2

Z_{ef} = sarcină nucleară efectivă, care acționează asupra unui electron într-un atom multielectronic și este mai mică decât sarcină nucleului.

Raza atomică scade în perioadă, odată cu creșterea lui Z, mai accentuat la elementele reprezentative, dezordonat, cu valori apropiate și în general mai mici la elementele tranziționale (Fig. 2.1.).

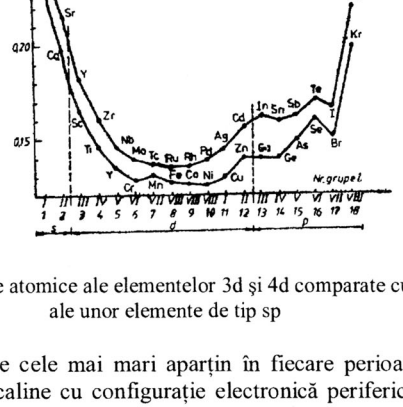


Fig. 2.1. Razele atomice ale elementelor 3d și 4d comparate cu razele atomice ale unor elemente de tip sp

Razele atomice cele mai mari aparțin în fiecare perioadă elementelor grupei I A (metale alcaline cu configurație electronică periferică ns^1) și sunt plasate pe maximele curbei de variație, iar cele mai mici aparțin halogenilor (grupa VII A).

În grupele principale, razele atomice cresc cu Z ca urmare a creșterii numărului de nivele electronice. În grupele secundare, razele atomice variază dezordonat, scăderea este mai puțin pronunțată datorită plasării electronului distinctiv la nivelele interioare (n-1)d sau (n-2)f, ceea ce determină mărirea repulsiei electronice între electronii exteriori și interiori, iar datorită contracției orbitalilor d și f se situează pe minimele curbei de variație. Gazele rare prezintă

valori mari ale razelor atomice, datorită configurației electronice stabile, ce exercită un puternic efect de ecranare asupra sarcinii nucleare.

Mărimea razelor atomice influențează puternic caracterul electrochimic al elementelor, precum și unele proprietăți fizice ca: temperaturi și entalpii de topire sau fierbere (vaporizare), densitate ș.a.

Volumul atomic se poate calcula din relația:

$$V = \frac{A}{\rho} \cdot \frac{1}{N}$$

unde: A este masa atomică (g); ρ-densitatea (g/cm^3); N - numărul lui Avogadro.

Pentru trasarea curbei de variație a numărului atomic cu Z, se poate calcula V=A/ρ, valorile sunt mai mari decât cele reale dar proporționale cu acestea. *Volumele atomice* prezintă o variație asemănătoare cu a razelor atomice: *scad în perioadă și cresc în grupă.* Elementele tranziționale au volumele atomice cele mai mici, plasându-se pe minimele curbei de variație (Fig. 2.2.).

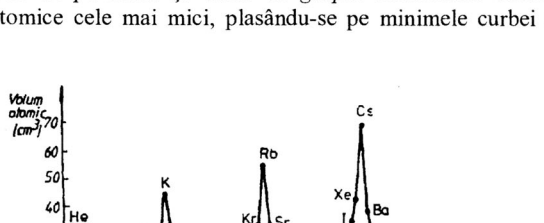


Fig. 2.2. Variația periodică a volumelor atomice cu Z

Raza atomică este o proprietate individuală a atomului, în timp ce volumul atomic este o proprietate caracteristică sistemelor poliatomice, și în consecință dependentă nu numai de configurația electronică, dar și de tipul de legătură chimică. Astfel se explică valorile mici ale volumelor atomice semnalate la grupa IVA (C, Si) care formează rețele cristaline compacte, în perioadele scurte și Mo și W, grupa IV B, în perioadele lungi.

Raza ionică diferă de raza atomică și depinde de numărul atomic Z. Razele ionilor proveniți de la elementele grupelor principale scad în perioadă și cresc în grupă, iar ale celor proveniți de la elementele tranziționale variază dezordonat, dar au valori apropiate pentru ultimele două elemente ale grupei

Energia de ionizare este *energia care se consumă pentru îndepărtarea unuia sau a mai multor electroni din atomul izolat.* Prin împărțirea energiei de ionizare (eV/mol sau kcal/mol) la sarcina electronului se obține *potențialul de ionizare.* Energia de ionizare pentru îndepărtarea primului electron se numește

energie (potențial) *primară de ionizare,* pentru al doilea electron *energie secundară de ionizare* ș.a.m.d.

Pentru calculul energiei de ionizare se aplică relația lui Pauling:

$$E_{ion} = 13{,}6\frac{(Z-\sigma)^2}{n_{ef}^2} = E_{ionH}\frac{Z_{ef}^2}{n_{ef}^2}$$

unde: Z - sarcina nucleară; Z_{ef} - sarcina nucleară efectivă; σ-constanta de ecranare; n_{ef} - număr cuantic principal efectiv.

Variația *energiei primare de ionizare cu numărul atomic Z* (fig. 2.3.) arată că minimele sunt ocupate de metalele alcaline, care au tendința cea mai mare de a ceda electronul periferic și de a forma configurația stabilă a gazului rar precedent, iar maximele sunt ocupate de gazele rare, care se caracterizează prin cele mai stabile configurații electronice.

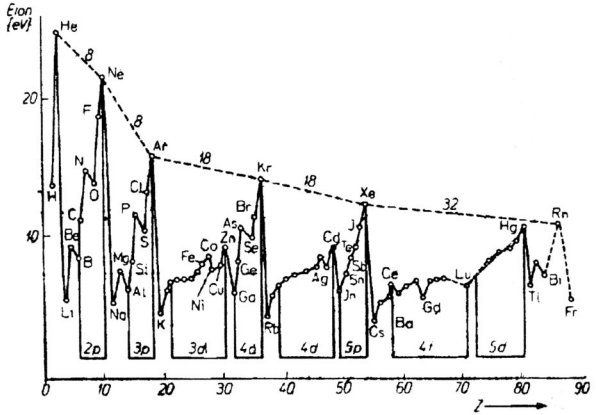


Fig. 2.3. Variația energiei de ionizare funcție de numărul atomic Z

Creșterea energiei de ionizare se explică prin faptul că, de exemplu, în cazul smulgerii celui de al doilea electron, va trebui să se efectueze un plus de lucru mecanic pentru a învinge sarcina pozitivă suplimentară a ionului deja existent (tabelul 2.1.). De exemplu, energia de ionizare pentru formarea ionului Be^{2+} = 9,32 + 18,21 = 27,53 eV. Din acest motiv, starea de oxidare maximă a cationilor cunoscuți este egală cu + 4.

Tabelul 2.1. Energia de ionizare pentru îndepărtarea succesivă a primilor electroni din atomii unor elemente, în eV/atom

Elementul		Primul electron	Al doilea electron	Al treilea electron	Al patrulea electron	Al cincilea electron
Z	Simbol					
1	H	13,595	—	—	—	—
2	He	24,58	54,4	—	—	—
3	Li	5,39	75,62	122,42	—	—
4	Be	9,32	18,21	153,50	217,70	—
5	B	8,30	15,15	37,75	259,30	340,1
6	C	11,26	24,38	47,26	67,48	392,0

Spectrele optice (spectrele de emisie atomică) au o structură discontinuă (de linii) determinată de tranziții ale electronilor de valență. Elementele unei grupe (care au aceeași configurație electronică a nivelului exterior) se caracterizează prin spectre de emisie atomică asemănătoare, în care liniile analoage se deplasează spre lungimi de undă mai mici, o dată cu creșterea lui Z. Elementele unei perioade (la care crește numărul de electroni de valență) prezintă spectre de emisie atomică cu mai multe linii. Astfel, la metalele tranziționale, numărul liniilor crește foarte mult, de aceea pentru determinarea mărimilor λ și ν se folosesc etaloane de comparație.

Spectrul optic este o proprietate caracteristică fiecărui element.

Afinitatea pentru electron este *energia care se eliberează sau se absoarbe când un atom acceptă electron în stratul de valență, transformându-se în anion.* Este o mărime care nu se poate determina direct, valorile exacte obținute până în prezent se referă la halogeni.

În general afinitatea pentru primul electron la formarea ionilor monovalenți este negativă, iar afinitatea pentru al doilea electron are valori pozitive deoarece trebuie învinse repulsiile electronice care apar în urma acceptării primului electron. De exemplu, în cazul formării ionului O^{2-}, afinitatea pentru electron este pozitivă (proces endoterm).

$$O + e^- \rightarrow O^- - 1{,}47 \text{ eV}, \quad \text{respectiv} \quad -142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$O^- + e^- \rightarrow O^{2-} + 8{,}75 \text{ eV} \quad \text{respectiv} \quad +844 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\overline{O + 2e^- \rightarrow O^{2-} + 7{,}28 \text{ eV} \qquad + 702 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Valorile energiilor de ionizare și afinităților pentru electroni ale atomilor permit să se facă aprecieri asupra caracterului electrochimic (electropozitivitatea și electronegativitatea).

În tabelul 2.2. se prezintă variația afinității pentru electron (eV) cu numărul atomic, la elementele cu $Z = 1 \div 18$.

Tabelul 2.2. *Afinitatea pentru electron*

Z	Simbol	Configurație electronică	Afinitatea pentru electroni [eV]	Configurație ionică	Z	Simbol	Configurație electronică	Afinitatea pentru electron [eV]	Configurație ionică
1	H	$1s^1$	−0,747	He	10	Ne	$2s^22p^5$		
2	He	$1s^2$			11	Na	$3s^1$	+1,21	Mg
3	Li	$2s^1$	−0,54	Be	12	Mg	$3s^2$	+0,3	Al
4	Be	$2s^2$	+0,6	B	13	Al	$3s^23p^1$	−0,6	Si
5	B	$2s^22p^1$	−0,2	C	14	Si	$3s^23p^2$	−1,63	P
6	C	$2s^22p^2$	−1,25	N	15	P	$3s^23p^3$	−0,7	S
7	N	$2s^22p^3$	+0,1	O	16	S	$3s^23p^4$	−2,07	Cl
8	O	$2s^22p^4$	+7,38	Ne	17	Cl	$3s^23p^5$	−3,61	Ar
9	F	$2s^22p^5$	−3,45	Ne	18	Ar	$3s^23p^6$		

Caracterul electrochimic al elementelor este definit de două proprietăți conjugate: *electropozitivitatea* – tendința unui atom izolat de a ceda electroni și *electronegativitatea* - tendința unui atom izolat de a accepta electroni.

Elementele cu valori mici ale energiei de ionizare și mai puțin negative ale afinității pentru electron prezintă caracter electropozitiv (metalic), iar elementele cu valori mari ale energiei de ionizare și mai negative ale afinității pentru electron prezintă caracter electronegativ (nemetalic).

Electronegativitatea crește în perioadă pe măsura creșterii sarcinii nucleare efective (Z_{ef}) și micșorării razei atomice, dar scade în grupe odată cu creșterea razei atomice și a efectului de ecranare. În grupele secundare variația electronegativității este dezordonată, ca și proprietățile care o determină.

Electronegativitatea unui atom este caracterizată, după Mulliken prin diferența (I-A). Pauling introduce noțiunea de *electronegativitate relativă, X.*

Luând ca referință atomul de litiu, *electronegativitate relativă* este dată de relația:

$$X = (I - A)/(I - A)_{Li}$$

unde: I = potențial de ionizare; A = afinitatea pentru electron.

În tabelul 2.3. sunt prezentate electronegativitățile relative ale unor elemente:

Tabelul 2.3. Electronegativitățile relative ale unor elemente(după Pauling).

H	2,1								
Li	1,0	Na	0,9	K	0,8	Rb	0,8	Cs	0,7
Be	1,5	Mg	1,2	Ca	1,2	Sr	1,0	Ba	0,9
B	2,0	Al	1,5	Se	1,3	Y	1,3	La Lr	1,3
		V Cr, Mn,		Fe	Co Ni Cu			Zn Ga	1,6
C	2,5	Si	1,8	Ge	1,7	Sn	1,7	Pb	1,6
N	3,0	P	2,1	As	2,0	Sb	1,8		
O	3,5	S	2,5	Se	2,4	Te	2,1		
F	4,0	Cl	3,0	Br	2,8	I	2,4		

Diferența ΔX între electronegativitățile relative ale elementelor participante la o legătură chimică ne poate da indicații asupra tipului de legătură chimică în combinația respectivă. Astfel, pentru ΔX mare se prevede o legătură ionică (de exemplu, în cazul NaCl, $\Delta X = 2,1$), iar pentru ΔX mică, o legătură covalentă (în cazul legăturii C – H, $\Delta X = 0,4$).

Electropozitivitatea variază invers față de electronegativitate.

Elementele cu trăsătură predominantă electronegativitatea și care conțin pe nivelul exterior un număr mai mare de electroni se numesc *nemetale.*

Elementele cu trăsătură predominantă electropozitivitatea și care conțin pe nivelul exterior un număr mic de electroni se numesc *metale.*

Există un număr de elemente denumite *semimetale* (B, Si, Ge, As, Sb, Se, Te), la care apar ambele caractere electrochimice.

Numărul metalelor este mult mai mare decât al nemetalelor, ultimele fiind plasate în grupele IV-VII principale. Elementele tranziționale d și f au în treapta inferioară de oxidare caracter electropozitiv (metalic) mai puțin pronunțat decât al metalelor din grupele principale datorită contracției orbitalilor atomici, iar în treaptă superioară de oxidare caracter slab electropozitiv.

Între caracterul electrochimic al elementelor și cel oxido-reducător există o strânsă legătură. *Oxidarea* este procesul chimic de cedare a unui număr de electroni prin care crește numărul de oxidare al elementului. *Reducerea* este procesul chimic de acceptare a unui număr de electroni prin care scade numărul de oxidare pozitiv al elementului. *Oxidarea și reducerea sunt procese conjugate care decurg simultan. Elementul care se oxidează se numește reducător, iar elementul care se reduce se numește oxidant. Elementele cu caracter electropozitiv sunt și reducători, iar cele cu caracter electronegativ sunt și oxidanți.*

Potențialul standard (normal) de oxido-reducere (ε^o) Potențialul redox standard (normal) este o proprietate caracteristică a elementelor, care depinde de configurația electronică și ca urmare prezintă o variație periodică cu numărul atomic Z.

Potențialul redox standard al unui element (ε^o) este f.e.m. a pilei formată din doi electrozi, din care unul este elementul considerat, iar celălalt un electrod de referință al cărui potențial de electrod, prin convenție este egal cu zero. Ca electrod de referință se folosește electrodul standard de hidrogen, iar pentru uniformitate, soluțiile de săruri ale metalelor sunt cu concentrații 1M. Convențional, se notează cu valori negative potențialele de electrod ale elementelor mai reducătoare decât hidrogenul și cu valori pozitive potențialele de electrod ale elementelor mai puțin reducătoare decât hidrogenul, deci a elementelor oxidante (metale nobile). Elementele se pot așeza în ordinea descrescătoare a valorilor negative ale potențialului standard redox și în ordine crescătoare a valorilor pozitive.

Succesiunea elementelor în ordinea indicată de variația potențialului standard de oxido-reducere este denumită *seria de activitate chimică a elementelor (seria Volta-Beketov)*, fiind importantă pentru stabilirea sensului reacțiilor redox și al caracterului electrochimic al elementelor.

Fiecare element din serie este mai puțin reducător (deci mai oxidant) decît predecesorul său și poate fi redus din starea de cation la cea de atom de orice element situat înaintea sa.

Valența și numărul de oxidare al elementelor. Valența unui element este capacitatea sa de combinare cu alt element (H, O sau F) care are valență cunoscută. Definiția dată pentru noțiunea de valență este imprecisă și nu ține seama de tipul și numărul legăturilor pe care le formează atomul cu alți atomi. De aceea, în locul valenței s-a introdus noțiunea de număr sau *stare de oxidare (n.o)*.

Numărul de oxidare al unui element este sarcina electrică reală sau formală (stabilită, algebric) care se atribuie unui atom dintr-o combinație, dacă electronii fiecărei legături la atom ar aparține atomului cu electronegativitate mai mare și reprezintă numărul de electroni implicați în legătură.

La stabilirea numărului de oxidare se ține seama de următoarele:

- substanțele elementare au număr de oxidare 0;
- numărul de oxidare al unui ion monoatomic dintr-o substanță preponderent ionică este egal cu sarcina lui electrică;
- numărul de oxidare al unui element dintr-o combinație preponderent covalentă este egal cu sarcina electrică pe care ar avea-o dacă electronii de legătură se atribuie elementului cu electronegativitate mai mare;
- atomul de fluor este cel mai electronegativ element și are în combinații număr de oxidare -I;
- atomul de oxigen urmează după fluor în scara electronegativității și are în combinații număr de oxidare - II (excepție F_2O unde numărul de oxidare este II);
- hidrogenul are în hidruri ionice număr de oxidare -I și în hidruri covalente I;
- numărul de oxidare maxim pozitiv al unui element este dat de numărul grupei din care face parte elementul ;
- elementele grupei a IV-a pot avea numărul de oxidare IV sau -IV în funcție de electronegativitatea lor.

Numărul de oxidare al elementelor din grupele I-III față de atomul de hidrogen este pozitiv și egal cu numărul grupei, iar al elementelor grupelor IV-VII, față de hidrogen, este negativ și egal cu diferența dintre 8 și numărul grupei.

3. LEGĂTURA CHIMICĂ

Cea mai mare parte a substanțelor din natură sunt combinații între atomi identici sau diferiți. Pentru a înțelege existența varietății compușilor chimici, mecanismul de formare și proprietățile lor, este necesar să se cunoască natura *forțelor de legătură dintre atomi*. O primă generalizare a observațiilor experimentale privind legătura chimică este *teoria electronică elaborată de W. Kossel (1916) pentru legătura ionică și G. N. Lewis (1916) pentru legătura covalentă*.

Admițând două posibilități de realizare a configurației stabile (de octet) a ultimului strat electronic: transfer de electroni între atomi (legătura ionică) și punere în comun de electroni între atomi (legătura covalentă), teoria electronică a demonstrat în baza modelului Bohr-Sommerfeld că *sistemele moleculare sunt mai stabile decît atomii izolați*. Dar, teoria a prezentat serioase deficiențe, dintre care, nu a putut explica motivul care determină împerecherea electronilor în cadrul legăturii covalente și abaterile de la regula octetului.

Tratarea mecanic-cuantică a legăturii chimice a demonstrat caracterul unitar al acesteia. Cele două tipuri principale de legături (ionică și covalentă) introduse de teoria electronică precuantică sunt numai aparent diferite, ele fiind două stări limită ale unicului mod de interacțiune al atomilor, cel covalent..

Legătura covalentă (homeopolară) se realizează prin punere în comun de electroni, când rezultă o densitate maximă a norului de legătură între cele două nuclee. Când norul electronic de valență se concentrează mai mult în jurul unuia din atomi, acesta devine ion negativ (anion), iar atomul deposedat de electroni, ion pozitiv (cation); aceștia se atrag prin forțe electrostatice, iar legătura se numește *ionică (heteropolară)*.

Astfel, *teoria mecanic-cuantică a demonstrat că o legătură între doi atomi nu poate avea un caracter pur covalent sau pur ionic, dar poate fi preponderent covalentă sau preponderent ionică.*

De exemplu: CsF, combinație ionică reprezentativă, este ionică în proporție de 93% și covalentă în proporție de 7%. Astfel, în compușii covalenți, legătura poate deveni parțial ionică (covalentă polară) pe măsură ce crește electronegativitatea unuia dintre atomi, iar în compușii ionici poate deveni parțial covalentă ca urmare a deformării reciproce a ionilor (polarizația ionilor).

Legătura covalentă poate fi localizată între doi atomi sau delocalizată între mai mulți atomi. Cînd norul electronic de legătură este delocalizat pe un număr foarte mare de atomi dintr-o rețea metalică, legătura este *metalică*.

Fiecare din tipurile limită ale legăturii chimice, determină anumite caractere în substanțe. În majoritatea structurilor solide tipurile limită ale legăturii coexistă, iar componenta care predomină imprimă substanței trăsături specifice.

În afară de legăturile interatomice, puternice, se cunosc și legături mai slabe, intermoleculare, cum sunt *legăturile van der Waals și de hidrogen.*

3.1. Legătura ionică

Teoria electronică a legăturii ionice elaborată de *W. Kossel (1916)* consideră că, *prin combinare chimică, atomii tind să-şi modifice nivelul electronic exterior (de valenţă) astfel încât să realizeze o configuraţie electronică cât mai stabilă, corespunzătoare cu a unui gaz rar (ns^2np^6).*

Tendinţa de a dobândi astfel de configuraţii se datoreşte configuraţiei electronice periferice nestabile a atomilor izolaţi şi explică tocmai reactivitatea acestora. Nestabilitatea configuraţiei electronice a atomilor este cu atât mai mare, cu cât locul elementului în sistemul periodic este mai apropiat de al unui gaz rar.

Atomii elementelor din grupele I şi II A, ce urmează în sistemul periodic după un gaz rar pierd uşor electronii excedentari faţă de configuraţia gazului precedent, devenind ioni pozitivi sau cationi. De exemplu:

$_{11}Na - 1\ e^- \rightarrow {}_{11}Na^+$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 - 1e^- \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6$, configuraţie $[_{10}Ne]$

Atomii elementelor din grupele VII, VI A care preced un gaz rar pot accepta unul, respectiv doi electroni în, stratul exterior, completându-şi octetul şi devenind ioni negativi, denumiţi anioni cu configuraţia gazului rar următor din sistemul periodic. De exemplu:

$_{17}Cl + 1e^- \rightarrow {}_{17}Cl^-$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 + 1e^- \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, configuraţie $[_{18}Ar]$

Ionii formaţi în acest mod nu rămân izolaţi, ci se atrag prin forţe electrostatice pînă la o anumită distanţă minimă la care încep să se exercite forţele repulsive dintre învelişurile electronice. Deci, reacţia chimică dintre un metal alcalin şi un halogen conduce la o combinaţie ionică formată prin transfer de electroni de la elementul electropozitiv la cel electronegativ. De exemplu:

$$Na + Cl \rightarrow Na^+Cl^-$$

Numărul de electroni cu care se modifică configuraţia atomului reprezintă *electrovalenţa* şi corespunde numărului de sarcini elementare ale fiecărui ion.

Pentru ca o legătură chimică să fie stabilă, la formarea ei trebuie să se elibereze energie(proces exoterm). Cu cât această energie este mai mare, cu atât combinaţia este mai stabilă.

Energia de formare a unei legături ionice, pentru o pereche de ioni monoatomici este rezultanta între două energii potenţiale: o componentă

atractivă şi una repulsivă. Se exprimă în kJ · mol^{-1} şi reflectă tăria legăturii ionice.

Pentru o pereche de ioni monoatomici (un mol) M^+X^- (sau Na^+Cl^-) se admite că atât în fază gazoasă cît şi în reţele cristaline, ionii $M^+(Na^+)$ şi $X^-(Cl^-)$ de formă sferică, se apropie până la o distanţă minimă, de echilibru, r, egală cu suma razelor ionice ($r_+ + r_-$) când energia potenţială (E_p) a sistemului, este minimă (curba 1, Fig. 3.1.). Energia potenţială se calculează pe baza legii lui Coulomb:

$$E_p = -K\frac{e^2}{r_+ + r_-} = -K\frac{e^2}{r}$$

unde: $K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9 \cdot 10^9$; e = sarcina electrică elementară ; $r = r_+ + r_-$=distanţa interionică; ϵ_0 = permitivitatea vidului = $8{,}85417 \cdot 10^{-12}$

O apropiere în continuare a ionilor determină apariţia unor forţe de respingere electrostatică ale învelişurilor electronice şi nucleelor, care fac ca energia potenţială să crească (curba 2, Fig.3.1.).

Componenta repulsivă a energiei potenţiale se reprezintă prin termenul $\frac{B}{r^n}$, introdus de M.Born(1919), astfel că relaţia energiei potenţiale totale devine:

$$E_p = -K\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

unde: n - exponent de repulsie care depinde de configuraţiile electronice ale ionilor şi de compresibilitatea reţelei; B - constantă de proporţionalitate.

Variaţia energiei potenţiale totale a sistemului M^+X^- prezintă un minim la distanţa de echilibru între ioni ce corespunde stabilităţii maxime (curba 3, Fig. 3.1.). În cazul NaCl, distanţa de echilibru este 0,276 nm.

Pentru comparaţie, în curba 4 (Fig. 3.1.) se prezintă variaţia energiei potenţiale totale a speciei chimice MX formată din atomii neutrii în stare gazoasă prin interacţiune clasică. Este evidentă stabilitatea mai mare a sistemului M^+X^- format din perechi de ioni şi confirmă astfel existenţa ionilor.

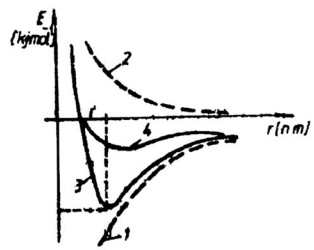
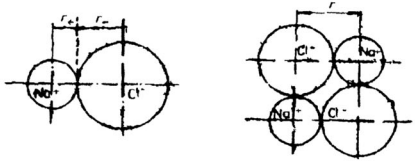


Fig. 3.1. Variaţia energiei potenţiale într-o combinaţie ionică

Dar compuşii ionici nu sunt formaţi din perechi de ioni, ci din ansambluri de ioni pozitivi şi negativi distribuiţi ordonat în nodurile unor reţele cristaline reticulare de simetrii determinate (Fig. 3.2.). Deci, noţiunea de moleculă nu are sens. Fiecare ion poate atinge ioni de semn opus din orice direcţie, având în vedere forma lor sferică. Totuşi, există un număr maxim de ioni de semn contrar ce înconjoară la distanţă minimă un anumit ion într-o reţea cristalină ionică. Acest număr limită se numeşte număr (cifră) de coordinare (N.C.).



a. b.

Fig. 3.2. Perechi de ioni cu sarcini opuse: a- o pereche de ioni; b-două perechi de ioni.

Deci, la formarea reţelelor cristaline (agregate de ioni) pentru calculul energiei de formare trebuie să se ia în considerare suma interacţiilor de atracţie şi respingere a tuturor ionilor implicaţi, expresia energiei potenţiale devine:

$$E_p = -KNA\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

unde A este *constanta lui Madelung* caracteristică fiecărui tip de reţea. În cazul NaCl, A =1,7476.

În cazul reţelelor ionice care conţin ioni monoatomici polivalenţi cu Z_c şi Z_a sarcini ale ionilor, energia potenţială este:

$$E_p = -K\frac{N \cdot A \cdot Z_c \cdot Z_a \cdot e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

Energia potenţială minimă (energia de legătură) corespunde distanţei de echilibru între ioni şi se obţine punând condiţia ca la echilibru:

$$\left(\frac{dE_p}{dr}\right)_{r \to r_{ech}} = 0$$

După efectuarea calculelor se obţine expresia energiei reţelelor de ioni monovalenţi:

$$E_r = -K\frac{N \cdot A \cdot e^2}{r}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Pentru rețelele cristaline formate din doi ioni polivalenți energia de rețea este:

$$E_r = -K\frac{N \cdot A \cdot Z_c \cdot Z_a \cdot e^2}{r}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

Energia de formare a cristalelor ionice (energia de rețea) se poate determina din ciclul F. Haber -M. Born. Acest ciclu se bazează pe legea lui Hess din termochimie (căldura de formare a unei substanțe este independentă de drumul ales pentru realizarea reacției). În figura 3.3. este prezentat ciclul Haber-Born pentru NaCl.

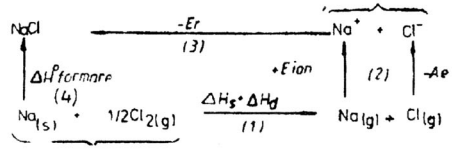


Fig. 3.3. Ciclul Haber-Born

Conform legii lui Hess:

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_s + \Delta H_d + E_{ion} + A_c + E_r$$

din care se calculează energia de rețea E_r:

$$E_r = \Delta H_f^0 - \Delta H_s - \Delta H_d - E_{ion} - A_e$$

Reacțiile termochimice pentru NaCl sunt:

Căldura de sublimare, ΔH_s	$Na_{(s)} + 108{,}8\ kj \cdot mol^{-1} \rightarrow Na_{(g)}$
Căldura de disociere, ΔH_d	$1/2\ Cl_{2\ g)} + 242{,}4/2\ kj \cdot mol^{-1} \rightarrow Cl_g$
Afinitatea pentru electron, A_c	$Cl_{(g)} + e^- \rightarrow Cl^- + 360\ kj \cdot mol^{-1}$
Energia de ionizare E_{ion}	$Na_{(g)} + 494\ kj \cdot mol^{-1} \rightarrow Na^+$
Energia de formare ΔH_f^0	$NaCl_{(s)} + 410{,}3\ kj \cdot mol^{-1} \rightarrow Na_{(s)} + 1/2\ Cl_{2\ (g)}$
Energia de rețea E_r	$NaCl_{(s)} + 774{,}3\ kj \cdot mol^{-1} \rightarrow Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)}$

Valoarea energiei de rețea calculată pentru NaCl este 774 kj $\cdot$ mol^{-1}, foarte apropiată de cea rezultată prin aplicarea ciclului Haber-Born (Fig. 3.3.). (Tabelul 3.1.).

Tabelul 3.1. Câteva constante fizice ale unor combinații ionice

Combinația	$r_+ + r_-$ [nm]	Er [kJ·mol^{-1}]		T_t[K]	T_f [K]
		Born-Landé	Haber-Born		
NaF	0,234	894,96	907,9	1261	1977
NaCl	0,276	774,4	774,3	1074	1686
NaBr	0,294	711,6	747,6	1013	1665
NaI	0,318	668,0	686,5	933	1577

Caracteristicile legăturii ionice:

- *este de natură fizică și constă în atracția preponderent electrostatică dintre ioni;*
- *nu este orientată în spațiu,* ionii, încărcați uniform cu electricitate, pot atrage uniform, din orice direcție, ioni de semn contrar, pentru a forma un edificiu cristalin (astfel se explică dizolvarea combinațiilor ionice în solvenți polari și izomorfismul);
- *este nesaturată,* un ion se înconjoară cu un număr maxim de ioni de semn contrar, care se dispun la distanța de echilibru $r = r_+ + r_-$ permisă de egalarea forțelor atractive cu cele repulsive;
- *este puternică* în cadrul distanțelor interionice din rețelele cristaline și slăbește cu creșterea acestor distanțe;
- *nu există legătură ionică pură,* datorită polarizației mutuale a ionilor din rețelele cristaline, care conferă acesteia un caracter parțial covalent. Deci, legătura ionică poate fi considerată caz limită a legăturii covalente polare.

Proprietățile combinațiilor ionice sunt:

- aspect salin, specific sărurilor cristalizate,
- temperaturi de topire și fierbere ridicate, consecință a tăriei legăturii;
- solubile în solvenți polari (apă) și insolubile în solvenți nepolari (datorită slăbirii forțelor electrostatice ce reține ionii în rețeaua cristalină, ca urmare a hidratării ionilor);
- conduc curentul electric în soluție apoasă și în topitură (sînt electroliți tari);
- au moment de dipol (μ) permanent și cu valori mari ($\mu > 50$), care determină o polarizare puternică.

Formulele combinațiilor ionice (ex. NaCl, $MgCl_2$) nu reprezintă compoziția exactă ci numai raportul de combinare.

3.2. Legătura covalentă

Teoria electronică clasică a lui G. N. Lewis (1916) consideră că, legătura covalentă se realizează prin punerea în comun a electronilor necuplați din stratul de valență al atomilor implicați, care dobîndesc astfel configurații de 2 sau de 8 electroni.

Legătura covalentă conduce la formarea *moleculelor și rețelelor cristaline atomice.* În cadrul acestei teorii perechea de electroni comuni se reprezintă prin linie scurtă de valență, iar electronii se reprezintă prin puncte sau prin cruciulițe x (Fig. 3.4.). În formă simplificată electronii neparticipanți nu se reprezintă. Când doi atomi prezintă în stratul exterior de valență mai mulți electroni necuplați, ei pot forma două-trei perechi de electroni comuni, deci pot realiza legături duble și triple.

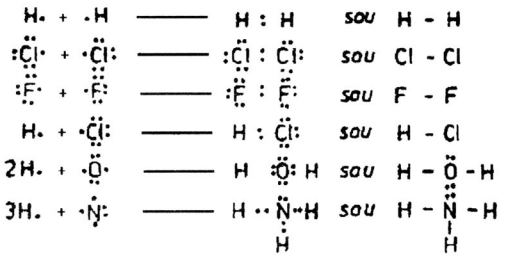


Fig. 3.4. Exemple de legături covalente

Configurație electronică stabilă de dublet sau octet impusă de teorie este respectată numai de elementele primelor două perioade, care pot stabili maximum 4 covalențe. Elementele din perioadele următoare pot forma un număr mai mare de covalențe (maximum 8), ceea ce conduce la abateri față de *regula octetului,* (exemplu configurații ale stratului exterior de 10, 12 electroni în PCl_5 și SF_6). *Numărul maxim de covalențe pe care le poate forma un atom este limitat, fiind în funcție de numărul lui atomic, de configurația electronică a stratului exterior și de raportul razelor atomilor implicați.* Atomii cu număr atomic mare, în puține din combinațiile lor realizează numărul maxim de covalențe, datorită unor factori spațiali (sterici). Astfel, într-o moleculă (agregat de atomi uniți prin covalențe) atomii sunt menținuți în poziții fixe care se păstrează chiar la schimbarea stării de agregare și față de care nu sunt posibile decât oscilații ale acestora.

După natura chimică a atomilor implicați, teoria electronică introduce următoarele tipuri de covalențe:

- ***legătura covalentă nepolară***, care se stabileşte între atomi de aceeaşi natură chimică, cu acelaşi Z, cu o repartizare uniformă a perechii de electroni de legătură între cei doi atomi.

Exemple: H:H; :$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$: $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$:

- ***legătura covalentă polară*** care se stabileşte între atomi de natură chimică diferită, cu numere atomice Z diferite, în care perechea de electroni de legătură este mai apropiată de nucleul atomului mai electronegativ, apărând astfel sarcini parţiale negative (-δ) şi pozitive (+δ) la cei doi atomi.

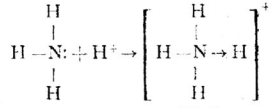
Exemplu:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}} + H\cdot \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:^{(-\delta)}H^{(+\delta)}$$

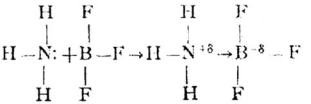
Teoria electronică introduce de asemenea noţiunea de *electroni neparticipanţi* (perechi de electroni neimplicate în covalenţe) şi un nou tip de covalenţă: *coordinativă sau dativă.*

Legătura chimică ce se realizează prin punere în comun de electroni între un atom care posedă o pereche de electroni neparticipanţi (atom donor) şi un atom deficitar în electroni (atom acceptor) se numeşte ***covalent-coordinativă*** sau ***de tip donor-acceptor.*** Astfel, stabilirea legăturii determină sarcini formal pozitive (+δ) la donor şi negative (-δ) la acceptor (se reprezintă prin →). După ce s-a format legătura covalent-coordinativă nu se mai deosebeşte de legătura covalentă propriu-zisă.

Exemple:



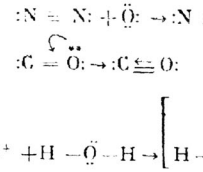
ionul hidroniu



Aduct stabil pînă la 398 K în care atomul de bor (deficitar în electroni) îşi satisface octetul.

Legătura covalent-coordinativă prin mecanismul donor-acceptor explică formarea, într-o primă aproximare, a combinaţiilor complexe şi altor substanţe sau ioni anorganici.

Exemple: $Ag^+ + 2{:}NH_3 \rightarrow [H_3N \rightarrow Ag \leftarrow NH_3]^+$ *ionul diamminoargint (I)*



Legătura covalentă se caracterizează prin: *rigiditate* (atomii ocupă poziții fixe), *orientare în spațiu*, *saturație* (număr limitat de covalențe), *tărie*. Desfacerea legăturii implică consumarea unei energii de ~100 kcal și conduce la transformarea chimică a substanței (spre deosebire de desfacerea legăturii ionice, de exemplu prin dizolvarea lor).

Moleculele – ca rezultat al legării covalente a atomilor – au individualitate determinată de numărul și natura atomilor, cât și de natura legăturii. Substanțele formate din molecule mici se caracterizează prin stare gazoasă (volatilitate mare), solubilitate în solvenți nepolari, constante fizice (T_t, T_f) joase, determinate de forțele de atracție foarte slabe dintre molecule, comparativ cu cele puternice dintre ioni.

Teoria mecanic-cuantică a legăturii covalente folosește două metode de aproximare:

–*metoda legăturii de valență* – MLV (W. Heitler, F. London, 1927);

–*metoda orbitalilor moleculari* — MOM (E.Hückel,1937; C.A.Coulson,1939; R.S.Mulliken,1949).

În MLV, *legătura covalentă se formează prin suprapunerea orbitalilor atomici* (OA) periferici monoelectronici, nedeformați, pe o porțiune în spațiul dintre cele două nuclee, in scopul cuplării spinului electronilor. Electronii cuplați din OA periferici nu participă la formarea legăturilor, fiind perechi de electroni neparticipanți (fig. 3.5.).

În metoda MOM *legătura covalentă se formează prin deformarea orbitalilor atomici* (OA) periferici și contopirea în orbitali moleculari (OM). Astfel, electronii implicați în covalență se mișcă simultan în câmpul mai multor nuclee și nu este obligatorie cuplarea de spin. Orbitalii interiori ocupați complet cu electroni nu participă la legături, rămân fie orbitali atomici, fie ca *orbitali moleculari de nelegătură* (OMN).

Ambele metode, deși au unele deosebiri, conduc în cele mai multe cazuri la rezultate asemănătoare. Calculele în MLV sunt mai complicate, metoda a introdus unele noțiuni folosite frecvent ca: *hibridizare, rezonanță* ș.a. Calculele MOM au însă aplicabilitate mai generală.

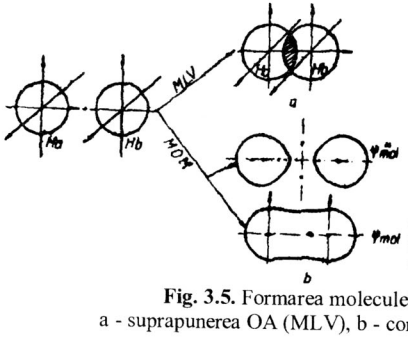


Fig. 3.5. Formarea moleculei de hidrogen:
a - suprapunerea OA (MLV), b - contopirea OA (MOM).

3.3. Teorii asupra legăturii metalice

3.3.1.Teoria gazului electronic

Această primă teorie, elaborată de P. Drüde (1900) şi de H. Lorentz (1916), consideră metalul ca un ansamblu regulat de sarcini pozitive (ioni), printre care se deplasează dezordonat electronii de valenţă liberi, foarte mobili, a căror mişcare este supusă legilor statisticii clasice Maxwell-Boltzmann. Norul electronic se comportă ca un gaz perfect monoatomic denumit *gaz electronic.*

Coeziunea reţelei metalice rezultă în urma *interacţiunilor electrostatice dintre norul electronic şi ionii pozitivi din nodurile reţelei metalice.* Rezultă că *legătura metalică este nedirijată în spaţiu, exercitându-se pe toate direcţiile*, la fel cum şi electronii mobili se mişcă dezordonat în toate direcţiile. Sub acţiunea unui câmp electric exterior, electronii se deplasează pe anumite direcţii, în sens invers câmpului.

Această teorie a explicat sub aspect calitativ conductibilitatea electrică şi termică a metalelor, efectul fotoelectric şi efectul termoionic (Richardson), adică emisia de electroni de către metale atunci când sunt iradiate cu radiaţii luminoase sau prin încălzire puternică până la incandescenţă; sub aspect cantitativ a permis deducerea proporţionalităţii observate de Widemann şi Frantz între conductivitatea electrică şi termică a metalelor.

Insuficienţe ale teoriei electronilor liberi: nu a putut explica scăderea conductibilităţii electrice cu creşterea temperaturii; nu a putut calcula căldura specifică a metalelor; nu a explicat proprietăţile magnetice ale metalelor; nu a oferit un instrument matematic pentru studiul cantitativ al interacţiunii din metale;

3.3.2. Teoria benzilor de energie

Elaborată începând cu anul 1928 de către A. Sommerfeld, E. Fermi, F. Block, L.Brillouin şi alţii, *teoria benzilor de energie* este bazată pe criterii cuantice, electronii de valenţă ai atomilor de metal fiind asimilaţi cu un flux mobil de particule care se supun statisticii Fermi-Dirac.

Într-un atom liber de metal electronii sunt distribuiţi pe un anumit număr de subnivele energetice (orbitale) conform principiului de excluziune al lui Pauli.

Într-un metal, caracterizat printr-o reţea cu atomii foarte apropiaţi (reţea compactă), numai electronii interiori ocupă orbitali distincţi, electronii exteriori (electronii de valenţă) ocupă orbitali delocalizaţi. În consecinţă, electronii de valenţă nu mai aparţin atomilor individuali, ei devin comuni tuturor atomilor din cristalul metalic.

MOM interpretează legătura metalică ca pe o legătură covalentă extinsă (delocalizată), policentrică şi formată în câmpul tuturor nucleelor din cristalul metalic. Prin urmare, MOM admite formarea orbitalilor moleculari prin contopirea orbitalilor atomici din stratul de valenţă, cu formarea benzii de energie care se extinde la toate nucleele.

Se ştie că numărul orbitalilor moleculari este identic cu numărul orbitalilor atomici din care au provenit (Fig. 3.6.a.). Astfel, în cazul metalelor din grupele principale care posedă 4 orbitali în stratul de valenţă (un orbital de tip s şi 3 de tip p), n atomi de metal formează 4nOM din care: 2 OML (orbitali moleculari de legătură) şi 2 OMA (orbitali moleculari de antilegătură), care se contopesc în benzi de energie. În cazul metalelor tranziţionale care posedă 6 orbitali în stratul de valenţă (un orbital de tip s şi 5 orbitali de tip (n-1)d), n atomi de metal formează 6nOM din care: 3OML şi 3OMA (Fig. 3.6.b.).

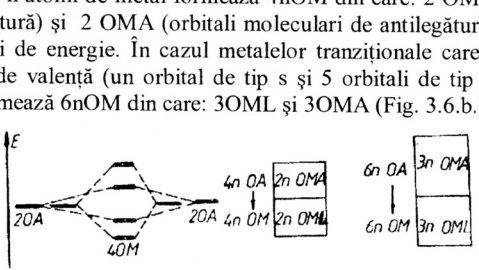


Fig. 3.6. Nivele energetice rezultate din interacţiunea 4OA, care în cazul a 4nOA sau 6nOA formează benzi de energie.

Procesul de creştere a numărului de orbitali moleculari determinat de complicarea structurilor chimice, este însoţit de descreşterea diferenţei de energie dintre orbitalii moleculari vecini (adiacenţi). Rezultă deci că, are loc şi descreşterea diferenţei de energie dintre orbitalii moleculari de legătură şi cei de

antilegătură până când se ajunge la o situație în care nivelele de energie ale sistemului formează practic *benzi de energie continue.* Pentru o structură cristalină tridimensională, benzile de energie devin corpuri geometrice determinate de trei numere întregi și au primit denumirea de *zone de tip Brillouin.* Modelarea procesului de formare a benzilor de energie continue este prezentată schematic în figura 3.7. Într-un cm^3 de metal există 10^{22} -10^{23} atomi, foarte apropriați între ei, ceea ce determină o apropriere și a nivelelor energetice, astfel încât diferențele din cadrul unei benzi de energie sunt de ordinul 10^{-22} eV(valori nesemnificative).

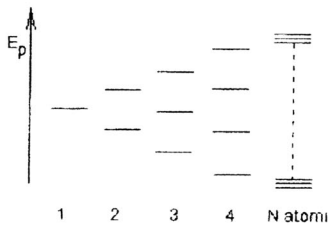


Fig. 3.7. Modelarea procesului de formare a benzilor de energie

Notarea benzilor de energie este identică cu cea folosită pentru *nivelele energetice ale atomilor izolați: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d etc..*

O bandă de energie conține un număr de nivele energetice de același tip, egal cu numărul atomilor din întregul cristal metalic considerat. Dacă cristalul este format din N atomi, atunci banda de energie de tip 1s va rezulta din însumarea a N orbitali atomici de tip 1s; banda de energie de tip 2s, va conține N orbitali atomici de tip 2s, banda de energie de tip 2p va conține 3N orbitali atomici de tip 2p ș.a.m.d. Rezultă că fiecărui nivel energetic din atomul izolat îi va corespunde o bandă de energie din cristalul metalic.

Benzile de energie permise sunt separate între ele prin *benzi de energie interzise.* Acestea din urmă nu conțin nivele energetice și prin urmare nu pot accepta electroni.

Din cauza interacțiilor electrostatice multiple dintre învelișurile electronice (respingeri) și dintre acestea și nucleele pozitive ale atomilor (atracții), electronii aflați în benzile inferioare de energie (mai aproape de nuclee) se pot considera că se găsesc plasați în gropi de potențial. Trecerea unui electron prin câmpul de forță al unui nucleu în cel al nucleului vecin este împiedicată de o barieră de potențial. Aceasta este cauza pentru care benzile de energie inferioare rămân individualizate, deși îngustimea barierelor de potențial dintre nuclee, ne obligă să admitem că există posibilitatea ca ele să fie străpunse de către electroni prin *efect tunel.* Cu creșterea distanței dintre nucleele atomilor din cristal și benzile de energie , gropile de potențial se îngustează, iar la nivelul

benzii de energie care conține electronii de valență ele dispar, dispărând astfel și barierele de potențial care împiedică circulația liberă a electronilor. O consecință importantă a fenomenului este extinderea (delocalizarea) asupra tuturor atomilor din cristal a benzilor de energie exterioare, electronii conținuți în aceste benzi constituind fluxul de electroni mobili din cristal (Fig. 3.9.).

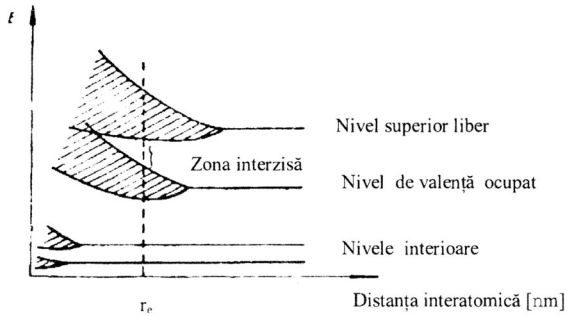


Fig. 3.9. Benzi de energie într-un metal

Ultima bandă de energie din cristal, parțial sau total ocupată cu electroni poartă denumirea de *bandă de valență (BV)*, iar prima bandă energetică, liberă de electroni, se numește *bandă de conducție* (BC), (Fig. 3.8.).

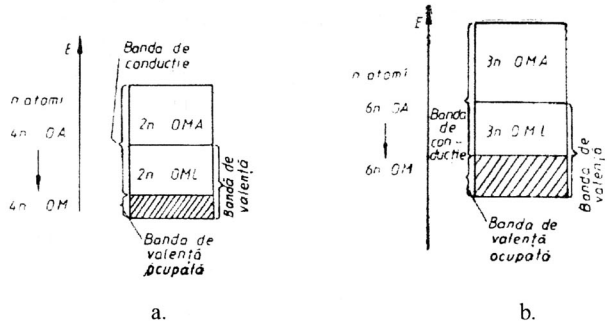


Fig. 3.8. Formarea OM și popularea benzii de energie și valență pentru:
a. unele metalele reprezentative; b. unele metale tranziționale.

Se numește *nivel energetic Fermi,* cel mai înalt nivel energetic al benzii de valență, iar *energia Fermi* (E_F) este energia corespunzătoare nivelului cel mai înalt ocupat cu electroni la 0 K (zero absolut).

Diferența dintre energia potențială maximă E_M a electronului (energia corespunzătoare celui mai ridicat nivel energetic din BC), și energia nivelului Fermi, reprezintă *energia de ionizare* a metalului.

$$E_M - E_F = E_{ion}$$

Pentru metalele puternic electropozitive ea reprezintă și *energia pragului fotoelectric* sau *energia de extracție* a electronului, care definește emisia termică a electronilor din metal.

Formarea benzilor de energie în cristalele metalice are ca efect important imediat *scăderea valorilor potențialelor de extracție* în comparație cu energiile de ionizare corespunzătoare ale atomilor liberi.

Calculele energetice de statistică cuantică demonstrează că *la procesul de conducere a curentului electric participă numai electronii care reușesc să populeze nivelele energetice ale benzii de conducție.*

În funcție de valoarea energetică a nivelelor care alcătuiesc benzile de energie exterioare, de valență sau de conducție, precum și a gradului de populare cu electroni al acestora, metalele se pot încadra în două mari grupe:

1) *metale la care BV este alcătuită din nivele energetice de tip s, p, d, parțial ocupate cu electroni* (metalele din grupele a I-a și a III-a principale, precum și majoritatea metalelor tranziționale). În cazul acestor metale BV este adiacentă cu BC, conferind o foarte bună conductibilitate electrică acestora. Trebuie precizat faptul că, în cazul metalelor tranziționale, conductibilitatea electrică crescută este determinată de numărul crescut al nivelelor energetice din benzile lor de conducție (nivelele energetice de tip d sau f), cuplată cu omogenizarea energiei acestora din cauza depărtării tot mai accentuate de nucleele atomice ale rețelei cristaline.

2) *metale la care BV este alcătuită din nivele electronice de tip s, total ocupate cu electroni.* Întrucât în cazul acestor metale BC va fi formată în mod obligatoriu din nivele cu energie mai ridicată decât cele care alcătuiesc BV, între cele două benzi energetice se va interpune o bandă *de energie interzisă.* Această situație energetică va determina o micșorare a valorilor conductibilităților electrice pentru aceste metale în comparație cu cele din prima grupă. Acesta este cazul metalelor din grupa a II-a principală a sistemului periodic.

Pe baza teoriei benzilor de energie se pot explica proprietățile electrice ale solidelor. În funcție de natura atomilor și de structura cristalului, cele două benzi de valență și de conducție pot să se acopere sau nu, în ultimul caz fiind separate printr-o bandă interzisă. Separarea energetică, ΔE, dintre banda de valență și banda de conducție, precum și modul de ocupare cu electroni a benzii de valență, sunt criterii de clasificare a corpurilor solide din punctul de vedere al conductibilității electrice (Fig. 3.10.) în:

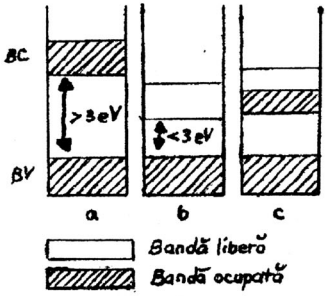


Fig. 3.10. Modul de ocupare cu electroni a benzilor de valență (BV) și a benzilor de conducție (BC) în cazul:
(a) izolatorilor; (b) și (c) conductorilor; (d) semiconductorilor intrinseci

- *izolatori*, când atât banda de valență cât și cea de conducție sunt complet ocupate cu electroni, iar lățimea benzii interzise este mai mare de 3 eV. În aceste condiții, aplicarea unui câmp electric nu produce nici un flux de electroni în nici o direcție. În acest fel se prezintă structura diamantului sau a sulfului, care sunt foarte buni izolatori. Dacă se aplică o tensiune foarte mare, electronii ar putea să sară într-o bandă goală de energie superioară, străbătând o zonă de energie interzisă. Are loc, astfel, o descărcare de străpungere.

- *semiconductori intrinseci* când banda de valență este complet ocupată de electroni, iar banda de conducție este liberă. Distanța dintre cele două benzi (banda interzisă) trebuie să fie mai mică decât 3 eV. La aceste substanțe, conductibilitatea crește cu temperatura în mod excepțional, deci invers ca la metale. Exemple de semiconductori: substanțe simple (Si, B, Ge, Te, etc.), halogenuri (CuI), oxizi (CuO, Cu_2O, PbO_2, UO_2, etc.), sulfuri (Ag_2S, CuS, PbS, etc.), oxizi micști, etc.

- *conductori* (metale) când banda de valență este complet ocupată de electroni, iar banda de conducție este parțial ocupată cu electroni. În cazul metalelor, banda de conducție este adiacentă benzii de valență, așa încât electronii au la dispoziție o gamă continuă de stări cuantice permise, libere, ceea ce explică conductibilitatea electrică și termică a metalelor.

3.3.3. Teoria legăturii de valență

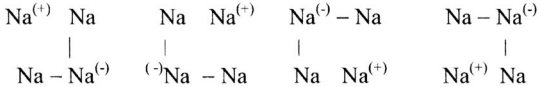
În 1938, L. Pauling elaborează teoria legăturii metalice bazată pe MLV conform căreia *între atomii unei rețele metalice se stabilesc legături de 2 e^- prin*

punerea în comun a acestora de către atomii vecini din cristal. Dar, în cazul unui atom dintr-o rețea, înconjurat de un număr mai mare de alți atomi decât numărul electronilor de valență, legătura pe care o stabilește cu atomii învecinați nu este localizată pe o singură direcție, ci există structuri de rezonanță între mai multe poziții. Astfel, spre deosebire de teoria gazului electronic care considera electronii mobili, *MLV consideră că mișcarea electronilor este limitată în* funcție de direcțiile pe care se află nucleul și anume: delocalizare pe 4 direcții în cazul rețelelor cubice centrate intern și pe 6 direcții în rețelele hexagonale și cubice cu fețe centrate.

Exemplu: Na care are o rețea cubică centrată intern și fiecare atom are un singur electron în stratul de valență, deci, poate forma o covalență simplă cu un atom vecin. În cazul unei rețele, când un atom de sodiu este înconjurat de alți 8 atomi la aceeași distanță, apar structuri de rezonanță sincronizate și nesincronizate. Se consideră o rețea cu 4 atomi de sodiu în care pot apărea structurile:

I II

Rezonanță sincronizată



III IV V VI

Rezonanță nesincronizată (un electron trece de la un atom la altul)

Rezonanța între cele șase structuri conduce la o mai mare stabilitate decât între primele două. Pentru ca un atom metalic să realizeze structuri de rezonanță nesincronizată, adică să primească un electron suplimentar, Pauling admite că metalul trebuie să posede un orbital disponibil (neocupat cu electroni) numit *orbital metalic.*

Numărul de electroni cu care un atom participă efectiv la realizarea legăturilor din rețea este denumit de Pauling *valență metalică.*

Se constată că *valența metalică nu coincide cu valența metalului în combinațiile sale.* Exemplu: calculul valenței metalice a cuprului este prezentat în tabelul 3.2.

Sub influența nucleelor vecine, electronii 3d se decuplează, își modifică spinul și se distribuie pe orbitalii 4p liberi, dar în așa fel încât unul din orbitali să rămână liber pentru a se putea forma structurile: Cu^+ și Cu^-. Fiecare atom de cupru din rețeaua metalică pune la dispoziția rețelei 5 electroni necuplați, prin urmare are valența metalică cinci.

Din determinări magnetice s-a stabilit că în rețeaua cristalină a unui metal există: 28% structuri M^+, 44% M și 28% M^-. Ținând cont de contribuția fiecărei specii și de numărul de electroni necuplați în Cu^+, Cu și Cu^-, valența metalică a cuprului este: 6·0,28 + 5·0,44 + 6·0,28 = 5,56

Tabelul 3.2. Calculul valenței metalice a cuprului

		3d	4s	4p	
Atom izolat de cupru	[Ar]	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	—	—	—
Atom de cupru în rețea metalică (Cu^*)	[Ar]	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑	↑	↑	X*
Cu^+ în rețea metalică	[Ar]	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑	↑	↑	X
Cu^- în rețea metalică	[Ar]	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑	↑	↑	↑

Legătura metalică nu este saturată deoarece numărul atomilor aflați în imediata vecinătate este întotdeauna mai mare decât valența metalică. De exemplu: potasiu formează legături cu 8 atomi vecini din rețeaua cubică centrată intern printr-un singur electron de valență, ceea ce înseamnă că fiecăruia din atomii vecini îi revine 1/8 din legătură, printr-o pereche de electroni. Cromul care are valența metalică 6, se învecinează cu 12 atomi, ceea ce înseamnă că fiecăruia din atomii vecini îi revine 6/12 = 1/2, adică o jumătate de legătură. Comparând cele două situații putem spune că legătura metalică la Cr este de patru ori mai puternică decât legătura în rețeaua potasiului.

Un factor de care depinde tăria legăturii metalice este raza atomică. Astfel, s-a constatat că elementele unei perioade, cu cât au raza atomică mai mică, cu atât valența metalică este mai mare și legăturile interatomice mai puternice. Proprietățile fizice ale metalelor care depind de tăria legăturii interatomice, depind de valoarea valenței metalice. Astfel, cu cât valența metalică este mai mare și legăturile interatomice din rețea sunt mai puternice, cu atât proprietăți fizice ca duritate, tenacitate, temperatură de topire și fierbere sunt mai ridicate.

4. PROPRIETĂȚILE CARACTERISTICE METALELOR

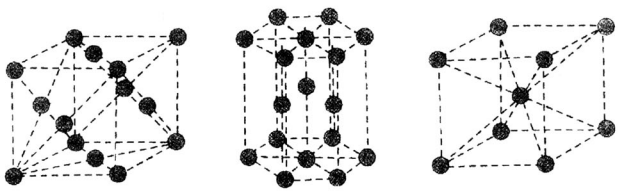
Metalele se caracterizează prin proprietăți specifice. Aceste proprietăți se manifestă numai la metale în stare de agregare solidă și lichidă. În stare de vapori, metalele se comportă ca și nemetalele.

Proprietățile specifice metalelor dovedesc existența unei legături proprii metalelor precum și unui anumit mod de aranjare al atomilor în rețelele metalice.

4.1. Structura cristalină

Una din proprietățile caracteristice metalelor pure este tendința lor de a forma cristale cu structuri compacte. Majoritatea metalelor formează trei tipuri de rețele de cristalizare (Fig.4.1.):

- *rețea cubică cu fețe centrate*, în care atomii ocupă vârfurile și centrele fețelor unui cub; fiecare atom este înconjurat la distanțe egale de 12 atomi, având număr de coordinație 12. Acest tip de rețea se întâlnește la: Au, Ag, Al, Ni, Pt, Co, etc;
- *rețea hexagonală compactă*, în care atomii sunt aranjați în vârfurile unor prisme hexagonale și având fiecare numărul de coordinație 12. Cristalizează în acest tip de rețea hexagonală : Mg, Zn, Cd, Co etc;
- *rețea cubică centrată intern*, în care atomii sunt aranjați în vârfurile și în centrul spațial al unui cub așa încât fiecare atom este înconjurat de alți 8 atomi, deci este o formă de cristalizare mai afânată. Metalele care cristalizează în acest tip de rețea sunt: Na, K, Cs, Pb, Ba, etc.



a) b) c)

Fig. 4.1. Rețele metalice
a) rețea cubică cu fețe centrate; b) rețea hexagonală compactă;
c) rețea cubică centrată intern

Unele metale prezintă fenomenul de *alotropie* determinat de energii de rețea asemănătoare pentru diferite modificații. Această proprietate este frecvent întâlnită la metale tranziționale d și f. De exemplu: pentru fier se cunosc 3 modificații, pentru mangan 4 iar pentru plutoniu 6. Pentru unele metale modificarea temperaturii determină o tranziție de la un aranjament compact la altul. În cazul fierului:

$$\underset{\text{rețea cubică centrată intern}}{\alpha\text{-Fe}} \xrightleftharpoons{960^{\circ}C} \underset{\text{rețea cubică compactă}}{\gamma\text{-Fe}} \xrightleftharpoons{1401^{\circ}C} \underset{\text{rețea cubică centrată intern}}{\delta\text{-Fe}}$$

Măsurarea intensității razelor X reflectate de diferitele planuri ale unui cristal, a demonstrat că majoritatea cristalelor nu au o structură ideală. Metalele formează o structură de *agregate policristaline* (de tip mozaic) deoarece la solidificarea topiturii unui metal, cristalizarea începe simultan în mai multe puncte numite *centre de cristalizare*. Cristalele cresc liber în toate direcțiile, până când suprafețele lor vin în contact, iar aderența suprafețelor de contact este perfectă. Se formează astfel un conglomerat de microcristale, cu forme neregulate, numite *cristalite*. Această structură de tip mozaic poate fi văzută cu un microscop metalografic după ce metalul a fost tratat cu un acid. Macrostructura unui metal se deosebește de structura cristalină propriu-zisă a metalului. Aceasta din urmă se determină cu ajutorul razelor X.

În condiții speciale se pot obține metale cristalizate în *monocristal*, cu planurile rețelei echivalente riguros paralele. Pentru obținerea monocristalelor sunt posibile mai multe procedee. Pentru fabricarea diodelor, tranzistorilor, etc., sunt necesare monocristale din metale semiconductoare de înaltă puritate. Monocristalele metalelor au alte proprietăți decât metalele policristaline obținute. De exemplu, monocristalele au o duritate mult mai mică, sunt mai ductile, dar mult mai puțin rezistente la rupere. Monocristalul este *anizotrop*, adică nu se deformează în aceeași proporție în toate direcțiile.

4.2. Proprietăți optice și mecanice

Culoarea. În stare compactă (plăci, bare) majoritatea metalelor reflectă aproape în întregime toate radiațiile din domeniul vizibil, de aceea ele sunt alb-argintii sau alb-cenușii. Singurele metale colorate sunt: cuprul (roșu-arămiu) și aurul (galben-auriu) deoarece ele prezintă o absorbție selectivă. Astfel, cuprul absoarbe lumina verde, iar aurul lumina albastră, apărând colorate în culoarea complementară a radiației absorbite.

În stare de pulbere majoritatea metalelor au culoare cenușiu-închisă sau neagră. Excepție fac magneziul, aluminiul, aurul și argintul care își păstrează culorile din starea compactă.

În starea gazoasă, vaporii metalelor alcaline, apar colorați în purpuriu (sodiu), verde-albăstrui (potasiu) și albastru verzui (rubidiu și cesiu).

Opacitatea. Metalele sunt complet opace deoarece nu permit trecerea luminii nici prin foițe subțiri. Această proprietate se datorează structurii metalice caracteristice care permite electronilor de valență să absoarbă toată energia luminoasă și să o transforme în energie calorică.

Luciul metalic. Metalele în stare compactă când au suprafața netedă și neoxidată reflectă lumina, deci prezintă luciu metalic. Excepție fac metalele alcaline și alcalino-pământoase care prezintă luciu metalic numai în tăietură proaspătă.

Duritatea este rezistența la zgâriere sau la pătrunderea unui vârf ascuțit în masa metalului și se măsoară prin deformarea permanentă a metalului rămasă după efectuarea probei. În practică, pentru determinarea durității se folosește metoda mineralogică pentru care s-a adoptat scara Mohs sau metode mecanice când duritatea se exprimă în unități Brinell, Rockwell sau Vickers, după autorii aparatelor folosite. Metoda mineralogică constă din zgârierea comparativă a materialului de analiză cu ajutorul a zece minerale etalon care alcătuiesc scara Mohs (1-10). Metalele cele mai dure sunt: V, Nb, Ta, W, Re, Os, Ir. Din acestea se confecționează aparate și scule pentru prelucrarea metalelor cu durități mai mici. Urmărind variația durității cu numărul atomic Z al elementelor se constată că în grupele principale duritatea scade de sus în jos iar în perioade crește cu numărul atomic Z până la elementele din grupa a opta, apoi scade cu grupele IB și II B (Fig. 4.2).

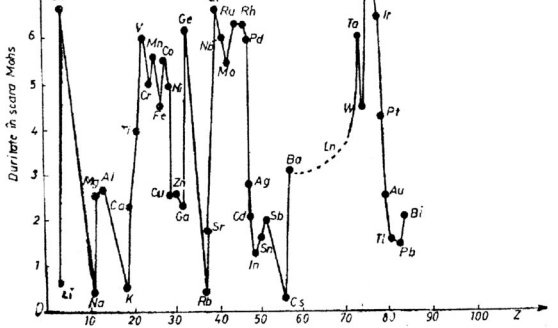


Fig. 4.2. Variația durității metalelor în scara Mohs cu numărul atomic Z

Tenacitatea este proprietatea metalelor de a rezista mult timp la diferite eforturi (întindere, compresiune, torsiune, încovoiere) deformându-se mult înainte de rupere. Cel mai tenace fir metalic este cel de wolfram, după care urmează Mo, Ta, Zr, Nb, Ti etc. Metalele cu tenacitate mică Sb, Tl, Pb, In, Ga, Sn nu se pot trage în fire.

Rezistența mecanică constă în împotrivirea metalelor la acțiunea forțelor exterioare care tind să le rupă. Solicitările mecanice la care pot fi supuse metalele sunt: tracțiune (întindere), compresiune, încovoiere, răsucire (torsiune).

Elasticitatea este proprietatea metalelor de a reveni la forma și dimensiunile inițiale după încetarea acțiunii sarcinilor exterioare, care au produs deformarea. Majoritatea metalelor sunt plastice, putând fi ușor prelucrate la cald sau la rece prin operații de forjare, laminare, ambutisare.

Plasticitatea este proprietatea metalelor de a se deforma sub acțiunea unei forțe exterioare, fără a se fisura sau sfărâma, atunci când ele își păstrează deformația și după îndepărtarea forței. Plasticitatea metalelor crește la încălzire, de aceea se prelucrează mai ales la cald. Dintre metale, cel mai plastic este aurul după urmează argintul, platina, magneziul, aluminiul, plumbul, staniul, etc. Unele metale au plasticitate redusă, sunt *casante* și nu pot fi prelucrate sub presiune: Ti, Cr, Zr, Sb, etc. Plasticitatea influențează maleabilitatea și ductilitatea.

Maleabilitatea este proprietatea metalelor de a fi prelucrate în foi subțiri (laminare) la o temperatură mai joasă decât punctul lor de topire. Aurul este metalul cel mai laminabil. Din el se pot obține foițe groase de 0,08 μ. Urmează argintul (0,1μ), aluminiul (0,6 μ), platina (2,5 μ), cuprul (2,6 μ), etc.

Maleabilitatea depinde de structura cristalină a metalelor, cele mai maleabile sunt metalele care cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate sau hexagonal compact.

Ductilitatea se referă la proprietatea unor metale de a fi trase în fire prin procesul de trefilare. Această operație se execută la rece, după care firul este supus unui tratament termic. Un metal este ductil atunci când este maleabil și tenace. Cel mai ductil metal este aurul.

Compresibilitatea este micșorarea volumului la creșterea presiunii exterioare. Metalele alcaline sunt cele mai compresibile, iar metalele din grupa VIIIB, cele mai puțin compresibile.

4.3. Proprietăți fizice

Proprietățile fizice structurale (masa atomică, numărul atomic Z, spectrele de raze X) determinate de nucleele atomilor în sistemul periodic al elementelor variază continuu.

Proprietățile fizice determinate de învelișurile atomice variază periodic. Aceste proprietăți sunt: volumele și razele atomice, densitatea, punctele de topire și de fierbere, conductibilitățile electrice și termice, etc.

Volumele și razele atomice ale elementelor metalice din grupele principale și secundare ale sistemului periodic cresc cu numărul atomic Z, respectiv cu masele atomice de sus în jos; în perioadă scad de la stânga și de la dreapta spre grupa VIIIB. Cele mai mari valori ale volumelor și razelor atomice le au metalele alcaline, apoi metalele alcalino-pământoase și cele mai mici valori le au metalele p, d și f.

Razele ionice au valori diferite față de razele atomice datorită faptului că prin pierderea sau adaosul de electroni la nivelele exterioare se produce o creștere sau scădere a volumului ionic. Astfel, razele cationilor au valori inferioare celor atomice, pe când razele anionilor au valori superioare. Razele ionilor metalici, aflați în stare de oxidare corespunzătoare numărului grupei din care fac parte, în funcție de Z este analog cu sensul în care variază razele atomice (Fig. 4.3.).

În cazul lantanidelor, razele ionice și atomice scad odată cu creșterea lui Z, fenomen cunoscut sub denumirea de *contracția lantanidelor*. Asemenea comportare apare și la actinide și se datorează atragerii mai intense a electronilor distinctivi situați într-un orbital profund (n-2)f, precum și ecranării electronilor f de către învelișul electronic exterior.

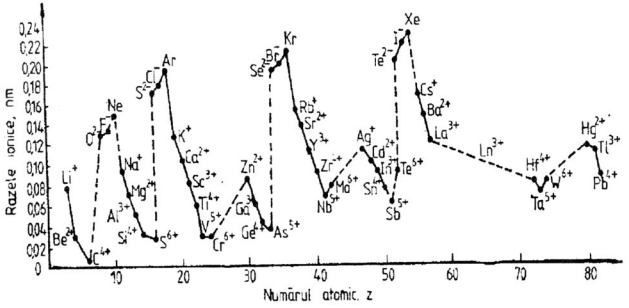


Fig. 4.3. Variația periodică a razelor ionice cu numărul atomic Z

Densitatea metalelor variază în limite relativ mari: de la 0,53 g/cm^3 la Li, cel mai ușor metal, la 22,6 g/cm^3 pentru Os cel mai greu metal.

Din analiza variației densității elementelor metalice în funcție de numărul atomic Z se desprind câteva trăsături generale:

- metalele tranziționale au densități mult mai mari decât toate celelalte metale;

– densitatea metalelor creşte în grupă cu n, creşterea fiind considerabil mai mare pentru metalele tranziţionale decât pentru metalele s şi p;
– densitatea metalelor creşte în perioadă cu Z până la metalele din grupa VIII B şi apoi scad până la capătul perioadelor (Fig. 4.4.).

Variaţia densităţii metalelor se datorează în principal *împachetării atomilor în reţeaua cristalină*, în sensul că o împachetare compactă conduce la densităţi mari. Reţelele cubice cu feţe centrate şi reţelele hexagonale au o împachetare mai compactă decât cele cubice centrate intern. Astfel, metalele alcaline au cele mai mici densităţi, care se datorează nu numai volumului relativ mare al atomilor lor dar şi faptului că aceste metale cristalizează în reţea cubică centrată intern care este mai puţin compactă.

După densităţile lor metalele se împart în: metale uşoare, care au densitatea mai mică decât 5 şi metale grele care au densitatea mai mare decât 5.

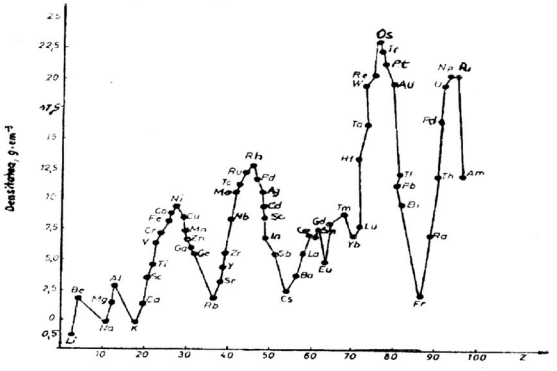


Fig. 4.4. Variaţia densităţii metalelor cu numărul atomic Z

Temperatura de topire. *Temperatura la care o substanţă solidă cristalizată trece în stare lichidă se numeşte temperatură de topire sau punct de topire.* Metalele cu volum atomic mic se topesc la temperatură ridicată şi invers metalele cu volum atomic mare se topesc la temperatură joasă deoarece distrugerea reţelei lor cristaline se produce uşor. Din analiza punctelor de topire ale metalelor se constată următoarele aspecte generale:
– metalele din blocurile s şi p sunt mult mai uşor fuzibile decât metalele tranziţionale, cu excepţia Hg (-38,40°C) care este lichid la temperatura obişnuită;
– de-a lungul perioadelor, punctele de topire cresc cu Z până la elementele din grupa VIB, după care scad mai mult sau mai puţin regulat (Fig. 4.5.);
– la metalele tranziţionale punctele de topire cresc în grupă cu n iar la metalele de tip s şi p se observă o variaţie inversă.

Aceste observații se pot atribui *numărului diferit de electroni cu care elementul participă la formarea legăturilor metalice în rețeaua cristalină.*

Metale ușor fuzibile sunt: Hg (-38,40°C), Cs (28,5°C), Ga (29,8°C), Rb (38,7°C), etc. Cele mai refractare metale sunt: W (3410°C), Re (3150°C), Os (3000°C), etc.

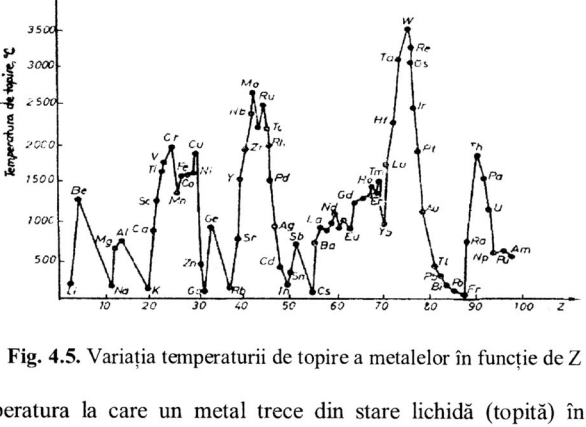


Fig. 4.5. Variația temperaturii de topire a metalelor în funcție de Z

Temperatura la care un metal trece din stare lichidă (topită) în stare solidă se numește *temperatură de solidificare.* Pe baza rezultatelor experimentale s-a stabilit că temperatura de solidificare a metalelor diferă de temperatura de topire. Metalele pure se solidifică totdeauna în întregime la temperatură constantă. Cunoscând valorile temperaturilor și timpul în care se produce solidificarea unui metal, se poate trasa curba de răcire a metalului.

Temperatura de fierbere. *Temperatura la care presiunea de vapori a unei substanțe în stare lichidă este egală cu presiunea atmosferică se numește temperatură sau punct de fierbere.* Din analiza punctelor de fierbere ale metalelor se constată câteva concluzii:

- pentru toate metalele punctele de fierbere sunt mult mai ridicate decât cele de topire, ceea ce înseamnă că între starea lichidă și starea de vapori a metalelor există o diferență mult mai mare din punct de vedere energetic decât între starea lichidă și solidă. Explicație: trecerea unui metal din stare solidă în stare lichidă necesită o energie relativ mică, deoarece în această transformare sunt distruse un număr relativ mic de legături metalice. Energia mult mai mare necesară trecerii din stare lichidă în stare de vapori se justifică prin distrugerea marii majorități a legăturilor metalice pentru a permite trecerea metalului în stare atomică sau cel puțin sub formă de agregate mici în stare de vapori.

– cele mai mari valori ale punctelor de fierbere se înregistrează la metalele tranziționale din grupele IVB–VIB comparativ cu valorile mici ale punctelor de fierbere ale metalelor s și p; acest fapt indică forțe de coeziune mai puternice în rețelele cristaline ale metalelor tranziționale față de acelea ale metalelor din grupele principale.

Metalele cu cele mai înalte temperaturi de fierbere sunt: W (5930°C), Re (5500°C), Os (5500°C), etc. Metalele cu cele mai joase temperaturi de fierbere: Hg (357°C), Cs (690°C), Rb (713°C), Cd (768°C), K (776°C), etc.

Conductibilitatea electrică este una dintre cele mai importante proprietăți ale metalelor. Comparând conductibilitatea electrică la metale și la electroliți se pot spune următoarele:

– valoarea conductibilității electrice la metale este de 10^6 ori mai mare decât la electroliți;

– mecanismul conductibilității electrice este diferit: la electroliți, curentul este un transport de ioni care sub influența câmpului electric migrează spre electrozi; la metale, transportul curentului electric se face fără migrare de materie, prin intermediul electronilor;

– variația conductibilității electrice cu temperatura: la electroliți conductibilitatea crește cu temperatura deoarece în același sens crește mobilitatea ionilor; la metale, conductibilitatea electrică scade cu creșterea temperaturii deoarece se intensifică oscilațiile atomilor care împiedică saltul electronilor în banda de conducție. S-a constatat că la temperaturi foarte joase apropiate de 0K (-273°C), unele metale Nb, Tc prezintă *fenomenul de supraconductibilitate*, adică nu mai opun rezistență la trecerea curentului electric.

Proprietatea metalelor de a conduce curentul electric se datorează existenței benzilor de conducție în care electronii transmit electricitatea fără transfer de substanță și schimbări chimice. Conductibilitatea electrică are valori diferite de la metal la metal deoarece depinde de numărul de electroni din banda de conducție.

S-au determinat conductibilitățile metalelor luându-se ca etalon mercurul (Hg = 1). Cea mai mare conductibilitate electrică o are Ag (63,9) urmează Cu (55,6), Au (38,5), Al (37,7), etc. (Fig. 4.6.).

Wiedemann și Frantz (1853)au stabilit experimental că, *la o temperatură dată, raportul între conductibilitatea termică (K) și conductibilitatea electrică (γ) are aproximativ aceeași valoare pentru toate metalele la temperatură constantă – legea Wiedemann-Frantz:*

$$K/\gamma = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$$

Această comportare indică faptul că cele două proprietăți au aceeași origine.

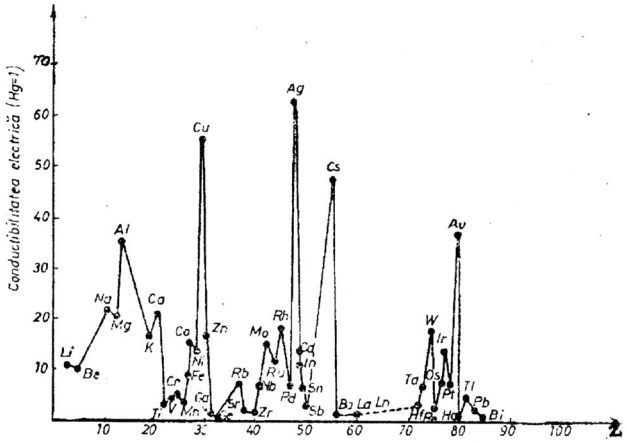


Fig. 4.6. Variația conductibilității electrice a metalelor cu Z

Conductibilitatea termică. Fenomenul de transmitere a căldurii în masa metalelor se explică astfel: dacă se încălzește o bară de metal la un capăt, electronii din banda de energie a rețelei metalice care se ciocnesc cu un atom „cald" își măresc energia cinetică. În mișcarea lor ei transmit imediat excesul de energie dobândit unor atomi „reci". Deci, electronii joacă un rol important în transferul energiei cinetice de la un atom la altul. Dacă electronii transformă imediat energia cinetică dobândită, atomii o păstrează un timp indefinit de mare. Conductibilitatea termică se exprimă în $cal \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot grad^{-1}$.

Luând ca etalon Ag = 1, cea mai bună conductibilitate termică o au: Ag (1,0), Cu (0,94), Au (0,759), Al (0,55), etc., iar cele mai mici valori apar la Mn (0,011), Bi (0,017), Sb (0,045).

Emisia fotoelectrică. Electronii din metale deși au o energie destul de mare, la temperatura obișnuită nu pot părăsi metalul decât dacă primesc o energie suplimentară din exterior pe diferite căi:

-prin încălzire puternică la circa 2000°C (emisiune termoionică);

-prin iluminare puternică a unei suprafețe metalice cu lumină vizibilă sau invizibilă (emisiune fotoelectrică);

-prin bombardament cu electroni primari (emisiune electronică secundară);

-prin bombardarea metalului cu diferite particule: atomi, ioni pozitivi (emisiune electronică).

Energia suplimentară necesară electronilor să poată părăsi suprafața unui metal se numește *lucrul de ieșire*($e\phi$),unde e este sarcina electronului, iar ϕ

este o barieră de potențial pe care trebuie să o treacă electronul și se exprimă în eV.

Dispozitivele care funcționează pe baza fenomenului fotoelectric sunt *celulele fotoelectrice* care au în structura lor un fotocatod, care, la interacțiunea cu un fascicul de lumină transformă energia luminoasă în energie electrică.

Proprietățile magnetice sunt diferite. Unele metale Be, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg sunt diamagnetice. Aceste metale neavând moment magnetic în absența câmpului magnetic, în prezența acestuia capătă un *moment magnetic indus* orientându-se *în sens opus direcției câmpului.*

Alte metale sunt paramagnetice posedând un *moment magnetic permanent*, iar în câmp magnetic exterior, neomogen, sunt împinse în direcția creșterii intensității câmpului și momentele magnetice sunt orientate în direcțiile câmpului. Paramagnetismul metalelor tranziționale este mai puternic decât al metalelor din grupele principale. Paramagnetismul crește foarte mult cu numărul atomic, de exemplu, de la scandiu la mangan, dar metalele care urmează după mangan, Fe, Co, Ni sunt feromagnetice. Paramagnetismul substanțelor se poate determina pe baza unei metode moderne a cărei sensibilitate ajunge la 10^{-12} mol/L numită rezonanță electronică de spin (RES) sau rezonanță paramagnetică electronică (RPE), utilizând un spectrometru RES. Multe metale paramagnetice posedă o temperatură critică (punctul Curie sau punctul Nëel), sub care prezintă forme de magnetizare ordonată cum sunt: feromagnetismul, antiferomagnetismul, ferimagnetismul și metamagnetismul. Deasupra acestei temperaturi, ordinea magnetică dispare și apar forme de magnetism dezordonat, paramagnetismul.

Feromagnetismul este proprietatea unor substanțe de a se magnetiza foarte puternic chiar într-un câmp magnetic exterior slab, rămânând magnetizate și după îndepărtarea acestuia. Această magnetizare remanentă deosebește substanțele feromagnetice de cele paramagnetice. Odată cu creșterea intensității câmpului magnetic, magnetizarea se apropie de o valoare constantă (valoare de saturație) când substanța feromagnetică devine ea însești magnet. Feromagnetismul se manifestă la: Fe, Co, Ni, unele lantanide, unele aliaje și unii oxizi: $FeO \cdot Fe_2O_3$; $NiO \cdot Fe_2O_3$; $CoO \cdot Fe_2O_3$; $MnO \cdot Fe_2O_3$; $CuO \cdot Fe_2O_3$; $MgO \cdot Fe_2O_3$. Feromagnetismul metalelor dispare brusc când metalul este încălzit peste o anumită temperatură, numită *punct Curie*: 769° C la Fe; 1075° C la Co; 356° C la Ni, etc.

Toate formele ordonate de magnetism: fero-, feri-, antiferomagnetismul dispar la punctul Curie, datorită agitației termice care distruge orientarea ordonată a magneților elementari și reapare forma de magnetism dezordonat, paramagnetismul.

Antiferomagnetismul apare în absența unui câmp magnetic exterior și constă în orientarea spontană, în sensuri opuse a spinilor electronici din atomii sau ionii învecinați într-o rețea cristalină. Substanțele antiferomagnetice sunt

substanțe paramagnetice a căror susceptibilitate magnetică are o valoare maximă la o temperatură caracteristică numită *temperatură de tranziție antiferomagnetică* sau *punct Nëel,* la care orientările antiparalele dispar și substanța devine paramagnetică, susceptibilitatea magnetică tinzând spre zero. Antiferomagnetismul se manifestă la: Cr, unele aliaje de Fe, Co, Ni, Cr, Mn, unele halogenuri, sulfuri, oxizi, etc.

Ferimagnetismul se caracterizează printr-un mod deosebit de aranjare antiparalelă a spinilor electronici în atomi și anume: o parte sunt orientați paralel într-un sens, iar cealaltă parte sunt orientați paralel în sens opus, în așa fel încât momentul rezultant să fie diferit de zero. Ferimagnetismul este propriu feritelor care sunt oxizi micști de fier cu metale divalente (Fe, Ni, Mn, Zn, etc.) având formula generală: $M^{II}Fe_2O_3$. Feritele prezintă o temperatură critică (punct Curie) deasupra căreia sunt paramagnetice și sub care sunt feromagnetice. Datorită rezistenței electrice mari, a conductibilității electrice reduse și a calităților magnetice, feritele își găsesc numeroase aplicații în automatică, electronică și telecomunicații.

Metamagnetismul este o formă specifică de magnetism determinată de aranjarea elicoidală a magneților elementari (respectiv a spinilor electronici) în jurul unui ax de simetrie a rețelei cristaline. În planuri paralele pe acest ax, momentele magnetice elementare pot fi considerate paralele, dar direcția lor se modifică de la un plan atomic la altul. Metamagnetismul se manifestă într-un domeniu de temperatură limitat, la temperaturi joase. De exemplu: pentru dysprosiu, metamagnetismul se manifestă între 85 și 179° K. Cu creșterea temperaturii se atinge un punct critic, când substanța devine paramagnetică, iar la temperaturi mai scăzute, feromagnetică. Metamagnetismul se întâlnește la unele săruri de fier și mangan, la unele aliaje cu mangan (MnAs, $MnAu_2$) și la unele lantanide (Dy, Er, Ho, etc.)

4.4. Aliaje

Metalele sunt insolubile în dizolvanți obișnuiți. În stare topită, metalele se dizolvă unele în altele formând amestecuri omogene cu câteva excepții (Al-Fe; Al-Sb; Fe-Pb). Prin solidificarea acestor amestecuri formate din două sau mai multe metale, se obțin *aliaje* cu o structură mai mult sau mai puțin complexă. Din studiul diagramelor de solidificare se constată că există trei tipuri de faze solide care pot fi cuprinse în categoria aliajelor și anume: *soluții solide, combinații intermetalice și faze intermediare.*

Factorii care controlează comportarea la solidificare a unui amestec omogen de două sau mai multe metale sunt:

- electronegativitatea elementelor;
- structura cristalină;

- dimensiunile atomice;
- concentrația electronilor de valență (raportul dintre numărul total al electronilor exteriori și numărul total de atomi din cristal).

Aliajele se pot forma din două metale (*aliaje binare*), din trei metale (*aliaje ternare*), din patru metale (*aliaje cuaternare*) sau chiar din mai multe metale (*aliaje polinare*). Solidificarea unui aliaj ca și a unui metal curat, este un proces de cristalizare.

Metalografia este știința care se ocupă cu studierea structurii aliajelor care se face prin *analiza microscopică* și *analiza termică*. Pentru analiza structurală fină se întrebuințează *analiza röntgenografică*, iar pentru analiza macrostructurii se utilizează *microscopul metalografic*.

Aliajele de tip soluții solide *se realizează în sisteme care conțin metale cu proprietăți chimice asemănătoare, aceeași rețea cristalină, iar diferența dintre dimensiunile lor atomice este mai mică de 15 %.* Dacă una din aceste condiții nu se respectă, soluțiile solide se pot forma numai în anumite limite de concentrație ale componentelor sau nu se formează deloc. De aceea, tendința de a forma serii continue de soluții solide se întâlnește la:

- metalele care aparțin aceleiași grupe sau subgrupe (K-Rb; Ni-Pd; Au-Ag; Mo-W; Cu-Au; etc.);
- metalele din subgrupe nu prea îndepărtate (Au-Mn; Au-Ni; Au-Pt; Ag-Pd; Cu-Ni; Cu-Pd; Rh-Pd; Fe-Mn; Fe-Ni; Fe-V; Pt-Ir; etc.).

Soluțiile solide (cristale mixte) reprezintă o fază solidă de compoziție variabilă care rămâne mereu omgenă. Cu ajutorul razelor X s-a constatat că sunt două tipuri de soluții solide:

1) *soluții solide* realizate *prin substituție* atunci când metalele componente ale aliajului au atomii cu dimensiuni foarte apropiate, așa încât atomii unui metal pot înlocui atomii celuilalt în orice punct al rețelei cristaline. Exemplu: aliajul Ni-Cu (Fig. 4.7.). Raza atomului Cu este de 1,28 Å, iar cea a Ni este de 1,24 Å.

2) *soluții solide de interstiție* atunci când atomii metalului care se dizolvă au dimensiuni mai mici așa încât ei pot pătrunde în spațiile rețelei cristaline printre atomii celuilalt metal. Aceste soluții solide se caracterizează prin duritate mare. Exemplu: fonta și oțelul care formează sisteme Fe-C în care atomul de Fe are raza de 1,27 Å, iar cel de C are raza de 0,77 Å (Fig. 4.7.).

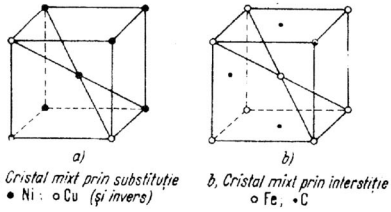


Fig. 4.7. Soluții solide (cristale mixte):
a) soluții solide formate prin substituție; b) soluții solide de inserție

Proprietatea metalelor de a se dizolva în alte metale este o consecință a particularităților structurii lor cristaline. Existența unui deficit de electroni în banda de valență a unui cristal metalic determină proprietatea acestuia de a accepta un anumit număr de electroni suplimentari fără modificarea structurii și a proprietăților metalice ale cristalului. Ca urmare, solubilitatea metalelor într-un metal dat depinde de concentrația electronilor exteriori, înțelegând prin aceasta raportul dintre numărul total al electronilor exteriori și numărul total de atomi din cristal.

Aliajele de tip combinații intermetalice sunt formate de metalele din blocul s cu elementele din blocul p și din subgrupa zincului. Compușii intermetalici se formează în proporții stoechiometrice definite și au uneori formule care corespund stărilor de oxidare normale ale elementelor respective.

Proprietatea de a forma compuși intermetalici este caracteristică metalelor care se deosebesc din punct de vedere al electronegativității lor. Când diferența de electronegativitate între două metale este accentuată (unul, de exemplu, are caracter semimetalic) sau când unul dintre metale cedează ușor electroni, iar celălalt acceptă ușor electroni, atunci se formează combinații intermetalice cu formule corespunzând valențelor obișnuite. De exemplu: Mg_2Ge, Mg_3As_2, MgSe etc.

Combinațiile intermetalice au conductibilitate electrică mică, de unde rezultă că rețelele lor sunt intermediare între cele metalice și ionice. Aliajele dintre metalele tranziționale și semimetalele din grupele V și VI (As, Sb, Bi; Se, Te, Po) au formule aparent stoechiometrice simple (CuSn, CrTe, MnSb, NiAs, etc.) iar rețelele lor sunt de tip intermediar între rețelele atomice și cele ionice.

Rețelele compușilor intermetalici sunt stabile numai între anumite limite de compoziție. Cristalele acestor compuși sunt mai puțin plastice, mai dure și mai fragile. Au rezistență mecanică mai mare decât a metalelor componente, dar conductibilitatea lor termică și cea electrică mai reduse, apropiindu-se de cea a nemetalelor.

Aliajele de tip faze intermediare *se întâlnesc la metalele tranziționale aliate cu metalele din subgrupele II și III principale sau cu Pb.* Acestea pot fi

considerate ca ocupând o poziție intermediară între soluțiile solide (care se formează prin substituție izomorfă nelimitată dar fără modificarea structurii cristaline) și combinațiile intermetalice (cu compoziție stoechiometrică definită) atât din punct de vedere a diferenței între caracterul chimic al metalelor cât și al raportului de combinare. Acest lucru se explică prin faptul că la formarea fazelor intermediare se constată o oarecare interacțiune chimică între metale, ilustrată prin schimbarea sistemului de cristalizare în trecere de la o fază la alta; pe de altă parte raportul de combinare nu este nelimitat ca în cazul soluțiilor solide și nici determinat de valențele elementelor, ca în cazul compușilor intermetalici. Rețelele fazelor intermediare sunt stabile numai între anumite limite de compoziție care variază cu temperatura. Exemple de aliaje de tip faze intermediare: Cu_5Sn, $CoZn_3$, Cu_5Zn_8, Fe_5Zn_{21}, Ag_5Al_3, $Na_{31}Pb_8$, Cd_2Li, Cd_6Na, $Cd_{11}K$.

Compoziția fazelor intermediare se determinată cu *regula Hume-Rothery: raportul dintre numărul electronilor exteriori și numărul total al atomilor care intră în formula lor chimică,* raport care este în general *constant* pentru fiecare fază independent de natura metalelor.

În diagrama alamei (Cu-Zn) se disting două regiuni de soluții solide, una bogată în Cu (α), alta bogată în Zn (η) și trei faze intermediare și anume: CuZn (β), Cu_5Zn_8 (γ) și $CuZn_3$ (ε). Astfel, pentru faza β, acest raport are valoarea 21:14, pentru faza γ 21:13, iar pentru faza ε este 21:12. Fiecare fază este caracterizată printr-o rețea bine definită. Astfel, faza β se caracterizează printr-o rețea cubică centrată intern, faza γ printr-o rețea cubică compactă, iar faza ε prezintă o rețea hexagonală compactă.

Fazele intermediare posedă multe proprietăți caracteristice metalelor, ceea ce le conferă o importanță deosebită.

Pentru studiul aliajelor se folosesc în mod curent următoarele metode: analiza termică și analiza microscopică a suprafețelor, iar pentru analiza structurală se folosește analiza cu raze X (roentgenografică).

Analiza termică este o metodă fizico-chimică de cercetare a aliajelor care permite cercetarea cantitativă a variației unei anumite proprietăți fizice (presiune de vapori, temperatură de topire, greutate specifică, vâscozitate, conductibilitate electrică, etc.) a unui sistem, funcție de compoziția lui. Rezultatele cercetării se notează pe o diagramă "compoziție-proprietate". Analiza diagramelor astfel obținute permite stabilirea prezenței unor transformări în sistem, dând indicații asupra naturii acestor transformări, asupra compoziției produșilor rezultați, formarea soluțiilor solide sau a unor combinații intermetalice, etc. În mod curent, în studiul aliajelor se urmărește variația punctului de topire sau de solidificare a sistemului, funcție de compoziția lui.

Prezența în diagrama de solidificare a unui minim indică faptul că în stare solidă cele două componente sunt total nemiscibile, formând un *eutectic. Eutecticul este aliajul care conține un amestec mecanic de două sau mai multe*

faze solide cristalizate simultan dintr-o soluție solidă, la temperatură constantă, inferioară punctelor de topire ale componentelor. Prezența unui maxim pe diagramă indică formarea în sistem a unui compus intermetalic.

Pentru construirea *diagramelor de solidificare* se pleacă de la *curbele de răcire* ale amestecurilor cercetate. Curbele de răcire se trasează urmărind temperatura de răcire (pe ordonată) în funcție de timp (pe abscisă) la o serie de amestecuri cu compoziție diferită, dar cunoscută. Aspectul curbelor de răcire este diferit după natura sistemului considerat (Fig. 4.8.).

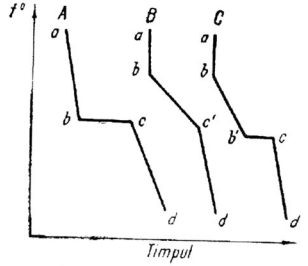


Fig. 4.8. Curbele de răcire pentru:
A- metal pur; B- aliaj care formează soluții solidă; C- aliaj care formează un eutectic

Analizând curbele prezentate în figura 3.13., se pot trage următoarele concluzii:

- curba de răcire înregistrată pentru un metal pur (curba A) prezintă un palier în dreptul temperaturii de solidificare a metalului (porțiunea b-c);
- curba de răcire înregistrată pentru o pereche de metale care formează soluții solide (curba B) prezintă o modificare a înclinației curbei în două puncte, b și c'. Punctul b reprezintă temperatura la care începe separarea soluției solide, iar punctul c', temperatura la care aliajul s-a solidificat în întregime. În timpul solidificării, răcirea fiind mai lentă, curba de răcire este mai puțin înclinată;
- diagrama (C) reprezintă curba de răcire a unui amestec format din două metale total nemiscibile în stare solidă cu formarea unui eutectic. Semnificația modificărilor în înclinația curbei de răcire (C) este următoarea: punctul b reprezintă temperatura la care începe separarea de cristale, palierul b'-c reprezintă temperature eutectică, în punctul b' începe separarea eutecticului, care pe această porțiune se comportă ca un metal pur iar în c eutecticul s-a separat în întregime. Palierul este cu atât mai lung, iar porțiunea b-b' cu atât mai mică cu cât compoziția amestecului este mai apropiată de aceea a eutecticului. Când aliajul are compoziția eutecticului, curba de răcire are același aspect ca aceea înregistrată pentru un metal pur (curba A).

Pe baza curbelor de răcire înregistrate pentru aliaje de diferite compoziţii formate din două metale se construieşte diagrama de solidificare a sistemului dat (Fig. 4.9.).

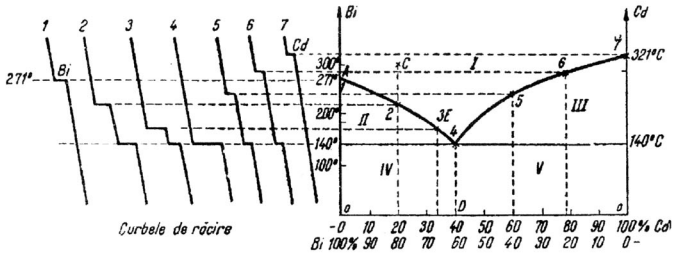


Fig. 4.9. Diagrama de solidificare (temperatură-compoziţie) a aliajului Cd-Bi care formează un eutectic

În sistemul Cd-Bi, aliajul cu compoziţia 40 % Cd + 60 % Bi care se solidifică în întregime la temperature constantă de 140° C, se numeşte *amestec eutectic* sau simplu *eutectic*. Observat la microscop, după şlefuire şi tratament termic, eutecticul are aspectul unui amestec omogen, format din cristale foarte mici de Bi şi de Cd. Diagramele de felul sistemului Bi-Cd sunt caracteristice pentru toate cazurile când două metale sunt solubile în orice proporţie în stare lichidă, dar complet insolubile în stare solidă. Un exemplu asemănător este sistemul Pb (p.t° 327)- Sb (p.t° 630); eutecticul corespunzător are compoziţia 13 % Sb şi 87 % Pb, cu temperatura eutectică de 246° C.

Din punct de vedere practic, numai aliajul cu compoziţie eutectică este cel mai omogen şi are proprietăţile tehnico-mecanice cele mai bune, putându-se prelucra cel mai bine. Dacă unul din componenţi este în exces faţă de compoziţia eutecticului, se va separa mai întâi excesul, care va fi înglobat în eutectic, dând un aliaj *neomogen* cu proprietăţi mecanice mai slabe.

Tipuri reprezentative de aliaje:

– *aliaje omogene* caracterizate prin faptul că cele două componente sunt complet solubile atât în fază lichidă, cât şi după solidificare, formând soluţii solide omogene. Exemplu: sistemul Cu-Ni are diagrama de solidificare prezentată în figura 4.10.

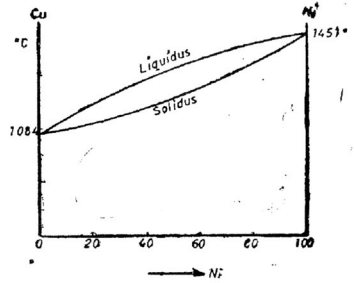


Fig. 4.10. Diagrama de solidificare a sistemului Cu-Ni caracteristică aliajelor omogene

Curba superioară (*liquidus*) indică temperaturile la care încep să se separe cristalele, compoziția acestora corespunde punctului de pe curba *solidus* situate pe aceeaşi orizontală. Astfel de aliaje formează sistemele: Cu-Ni, Bi-Sb, Cu-Au, Fe-Co, Fe-Ni, Au-Ag. Sistemul Au-Ag reprezintă un caz deosebit de simplu, pentru care curbele *liquidus* şi *solidus* se suprapun. Pentru un astfel de sistem soluțiile solide au la echilibru aceeaşi compoziție ca topitura din care provin.

– *Aliaje eterogene cu eutectic* se caracterizează prin aceea că cele două componente sunt total miscibile în stare lichidă, dar complet nemiscibile în stare solidă. Printre aliajele de acest gen se remarcă: Pb-Sb şi Bi-Cd. În figura 4.11. este reprezentată curba de solidificare a unui astfel de sistem format din Pb-Sb.

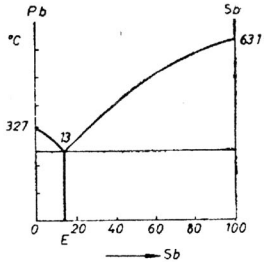


Fig. 4.11. Diagrama de solidificare a sistemului Pb-Sb caracteristică aliajelor eterogene cu eutectic

Dacă se urmăreşte răcirea unui amestec al celor două componente, se constată că la temperatura corespunzătoare pe diagrama de solidificare se separă componenta care se găseşte în exces faţă de compoziția eutecticului. În momentul în care se atinge compoziția eutecticului (13 % Sb şi 87 % Pb) soluția este saturată atât în stibiu, cât şi în plumb şi se solidifică în întregime. În

amestecul eutectic cele două metale apar la microscop sub formă de straturi distincte.

– *aliaje de tip combinații intermetalice* rezultă în cazul alierii metalelor care diferă mult prin electronegativitate, ori a metalelor cu semimetale sau cu nemetale. Adesea, ele au formule stoechiometrice corespunzătoare stărilor de oxidare uzuale (Ca_2Pb, Mg_2Si, Mg_2Ge) sau aparent stoechiometrice (CrTe, CrSb, MnAs), de cele mai multe ori acestea fiind nestoechiometrice (Cu_3Sn, $NiBi_2$, $MgZn_5$). În figura 4.12. este reprezentată diagrama de solidificare pentru sistemul Ca-Al care indică formarea combinației Al_2Ca. Această diagramă poate fi considerată ca fiind alcătuită din două diagrame mai simple, una a aliajelor formate între aluminiu și Al_2Ca și alta a aliajelor dintre Al_2Ca și Ca. Fiecare dintre aceste sisteme prezintă un eutectic.

–

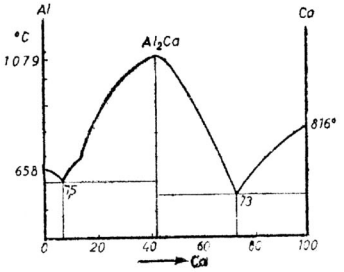


Fig. 4.12. Diagrama de solidificare a sistemului Ca-Al, în care sunt prezenți compuși intermetalici

Aliajele se obțin prin difuzie în stare lichidă, adică prin topirea împreună a componentelor sau prin difuzie în stare solidă, la încălzirea componentelor aflate în contact, prin condensare din faza gazoasă sau prin precipitare combinată cu electroliza, din soluții apoase.

Aliajele se caracterizează în general prin proprietăți calitativ superioare față de cele corespunzătoare elementelor componente. Temperatura de topire a aliajelor este de foarte multe ori inferioară componentei mai ușor fuzibile. Duritatea și rezistența aliajelor sunt de obicei mai mari decât ale componentelor. Datorită acestor calități cât și altora, aliajele reprezintă materiale mult mai solicitate în tehnica modernă decât metalele în stare pură (Tabelul 4.1.).

Tabelul 4.1. Exemple de aliaje metalice

Denumire	*Compoziție, [%]*	*Întrebuințări, caracteristici*
Alamă	55-90 Cu; rest Zn	Armături
Alamă forjabilă	60 Cu; 40 Zn	Construcții mașini
Alamă tare	58 Cu; 40 Zn; 2 Pb	Armături garnituri
Alpaka (argentan)	46-66 Cu; 19-31 Zn; 13-36 Ni	Rezistent la coroziune
Aur 14 carate	58 Au; 14-28 Cu; 4-28 Ag	Bijuterii
Aur 18 carate	75 Au; 10-20 Ag; 5-15 Cu	Bijuterii
Bronz	35-98 Cu; 2-65 Sn	Construcții mașini
Bronz-aluminiu	80-98 Cu; 2-20 Al	Dur, rezistent la apa mării
Bronz de fosfor	72-95 Cu; 4-12 Sn; 20 Zn; 0,58 P	Rezistență mecanică mare
Constantan	60 Cu; 40 Ni	Termoelemente, rezistențe
Duraluminiu	2,5-5,5 Cu; 0,2-1 Si; max. 1,2-2Mg; rest Al	Construcții mașini
Elektron AM 503	0-0,1 Al; 0-0,1 Zn; 1,5-2,2 Mn; 0-0,3 Si; rest Mg	Cilindri motoare
Kanthal	20 Cr; 5 Al; 1,5-3 Co; rest Fe	Rezistențe electrice până la 1025 K
Metal-monel	67-70 Ni; 25-30 Cu; rest Fe+Mn+Si+C+S+P	Palete turbină cu abur
Nichelină	55-68 Cu; 19-33 Ni; 18 Zn	Rezistență mare
Widia	5,4-8 C; 5,5-11 Co; 0,7 sau 12, rest W	Cuțite strung

5. TERMODINAMICA CHIMICĂ

5.1. Obiectul termodinamicii

Termodinamica chimică studiază condițiile de stabilitate a sistemelor chimice și legile după care acestea evoluează pentru a atinge starea de stabilitate maximă, sau de energie minimă, adică starea de echilibru chimic. Studiul termodinamic al unei transformări chimice duce la cunoașterea energiei eliberate sau absorbite de sistem, sensul de desfășurare și conversia maximă posibilă, fără a da indicații asupra vitezei cu care are loc transformarea.

Termodinamica ia în considerare numai stările energetice inițială și finală ale sistemului, fără a ține seama de calea după care reactanții se transformă în produși de reacție, adică de mecanismul de reacție.

Pentru înțelegerea studiului termodinamic al reacțiilor chimice este necesar să definim mai întâi noțiunile de sistem, fază, stare, proces.

Prin **sistem** se înțelege o porțiune de materie delimitată de restul materiei prin suprafețe de separare.

Termodinamica chimică se ocupă numai de acele sisteme care sunt alcătuite din substanțe în sens chimic, adică formate din molecule, atomi, ioni etc.

Dacă între sistem și mediul exterior pot avea loc schimbări de energie și de substanță, sistemul este ***deschis.*** Sistemul este ***închis*** dacă nu schimbă substanță cu exteriorul, dar are loc schimb de energie. Sistemul este ***izolat*** atunci când nu are nici un fel de schimburi cu mediul exterior, având întotdeauna volum constant.

Cele mai studiate sisteme de termodinamică sunt ***sistemele închise***. Sistemul este ***omogen*** dacă proprietățile sunt identice în orice punct al lui și ***eterogene***, dacă cel puțin una din proprietăți prezintă salturi (discontinuități) în anumite locuri. Locurile în care se produc salturi de proprietăți constituie suprafețe de separație, ***limite de faze***, iar domeniile omogene delimitate de ele constituie ***fazele sistemului***.

Starea unui sistem se caracterizează prin totalitatea proprietăților sale, adică prin ***parametrii de stare***. Unii dintre acești parametrii, ca: masa, volumul, energia, sunt proporționali cu cantitatea de substanță din sistem și se pot însuma, fiind ***parametrii extensivi***, alții ca: temperatura, indicele de reacție etc., nu depind de cantitatea de substanță din sistem și nu au caracter aditiv, sunt ***parametrii intensivi***.

Prin ***proces*** se înțelege modificarea sistemului, trecerea lui dintr-o stare inițială în una finală.

Procese reversibile sunt atunci când sistemul poate fi readus în stare inițială pe aceeași cale pe care a avut loc procesul direct și ***procese ireversibile***,

care se petrec într-un singur sens şi pot fi reduse în starea iniţială numai pe o cale diferită de procesul direct. Mai sunt: *procese izoterme* (când T = const., dT = 0), *izocore* (V = const., dV = 0), *izobare* (p = const., dP =0), *adiabatice* (când nu se produce schimb de căldură, dQ = 0).

Energia unui sistem este formată din: ***energia potenţială***, funcţie de poziţia sistemului într-un câmp; ***energia cinetică*** faţă de alte sisteme şi ***energia internă***.

În termodinamica chimică se studiază numai sistemele neexpuse unui câmp exterior, ceea ce înseamnă că energia sistemului se reduce la energia internă. ***Energia internă (U)*** *este totalitatea energiei conţinute într-un sistem izolat, independent de forma de energie.* Ea reprezintă, deci, suma energiilor interne ale moleculelor, atomilor, electronilor.

Valoarea absolută a energiei interne nu se poate determina; ceea ce se poate determina, însă, este variaţia energiei interne (ΔU).

Variaţia energiei interne (ΔU) este egală cu suma energiilor acceptate sau cedate de sistem sub forma de lucru mecanic (W) şi de căldură (Q) (principiul întâi al termodinamicii) :

$$\Delta U = Q + W \text{ , sau sub formă diferenţială: } dU = dQ + dW$$

Energia internă molară se notează cu U. Se consideră că energia schimbată este pozitivă dacă este primită de sistem şi negativă, dacă este cedată de sistem.

5.2. Termochimia

Termochimia este partea de *termodinamică chimică* care se ocupă cu *schimburile de căldură* care însoţesc *reacţiile chimice.*

Noţiunile cu care operează termochimia cât şi legile acesteia au la bază ***principiul întâi al termodinamicii*** care arată că: *variaţia energiei interne este egală cu suma energiilor primite sau cedate de sistem sub formă de lucru mecanic sau căldură.*

Din punct de vedere termodinamic sunt două feluri de reacţii chimice: ***reacţii exoterme,*** care sunt însoţite de o degajare de energie (când produşii de reacţie au o energie internă mai mică decât reactanţii) şi ***reacţii endoterme***, care absorb căldura (produşii de reacţie au o energie internă mai mare decât reactanţii).

5.2.1. Entalpia

În sistemele chimice, dintre variaţiile de energie, schimbul de căldură are cea mai mare importanţă. Dacă într-un sistem în care au loc reacţii chimice nu se produce şi un schimb de lucru mecanic (W= 0), atunci căldura schimbată în sistem este egală cu variaţia energiei interne: $\Delta U = Q$ respectiv $dU = dQ$.

În cadrul sistemelor în care are loc un schimb de căldură la o presiune constantă, concomitent se produce şi o variaţie de volum, dV. Lucrul produs de sistem pentru menţinerea presiunii constante p, este:

$$dW = - pdV$$

Rezultă că variaţia energiei interne a sistemului, dU, este egală cu suma celor două energii modificate:

$$dU = dQ - pdV$$

***Entalpie H** sau **conţinut caloric** este suma dintre variaţia energiei interne a unui mol, la presiune constantă şi lucrul mecanic efectuat datorită variaţiei de volum : dH = dU + pdV*

Variaţia entalpiei unui sistem este egală cu cantitatea de căldură schimbată (acceptată sau cedată), la presiune constantă:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

Entalpia este un parametru extensiv şi nu se poate măsura direct, dar se poate determina variaţia acestuia, ΔH, între starea finală şi cea iniţială:

$$\Delta H = H_{final} - H_{iniţial}$$

*Cantitatea de căldură eliberată sau consumată în timpul unei reacţii chimice se numeşte **căldură de reacţie.*** Se deosebesc:

– căldura de reacţie la presiune constantă sau ***entalpia de reacţie***, ΔH;

– căldura de reacţie la volum constant sau ***energia de reacţie,*** ΔU.

Dintre acestea, cea mai utilizată este *căldura de reacţie izobară.* De aceea, când nu se fac precizări, prin căldură de reacţie se înţelege entalpia de reacţie. Aceasta se exprimă în $J \cdot mol^{-1}$ sau $kJ \cdot mol^{-1}$(1cal=4,184Jşi 1J = 0,23cal).

La scrierea ecuaţiilor termochimice, adică a ecuaţiilor chimice în care sunt înscrise şi căldurile de reacţie, trebuie indicată şi starea de agregare: gazoasă (g), lichidă (l), solidă (s) şi pentru soluţiile apoase diluate (aq).Exemple:

$$Mg(s) + 1/2\,O_2(g) \rightarrow MgO(s); \qquad \Delta H = -611{,}00KJ \cdot mol^{-1}$$

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g); \qquad \Delta H = +162{,}47KJ \cdot mol^{-1}$$

În general : $\Delta H > \Delta U$, deoarece: $\Delta H = \Delta U + pdV$

Entalpia unei reacţii este egală cu diferenţa dintre suma entalpiilor produşilor de reacţie şi suma entalpiilor reacţiilor în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune. Variaţia entalpiei depinde de numărul de moli ai fiecărui participant la reacţie. Astfel, în cazul reacţiei generale:

$$aA + bB = cC + dD$$

rezultă:

$$\Delta H = (c\Delta H_C + d\Delta H_D) - (a\Delta H_A + b\Delta H_B).$$

respectiv:

$$\Delta H = \Sigma\, \nu_p H_p - \Sigma\, \nu_r H_r$$

unde: ν_p, ν_r = număr moli produşi de reacţie, număr moli reactanţi;

H_p, H_r = entalpiile produşilor de reacţie, entalpiile reactanţilor.

Entalpia de formare *reprezintă entalpia de reacție la formarea unui mol de substanță din elemente și se notează cu* ΔH_f.

Entalpiile de formare variază cu temperatura de aceea se impune precizarea *stării standard: temperatura de 298K (25°C) și 1 atm.*

Entalpia de formare standard se notează cu ΔH^O_{298}. De exemplu:

$$S(\text{rombic}) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^O_{298} = -297{,}05 \text{KJmol}^{-1}$$

S-a adoptat convenția că entalpiile de formare ale tuturor elementelor, în starea lor standard, să fie zero.

Valorile ΔH^O_{298} se găsesc tabelate pentru multe substanțe.

Cunoașterea entalpiilor de formare este utilă pentru calcularea entalpiei unei reacții sau pentru calcularea entalpiei unei substanțe participante la reacție, când se cunosc entalpia de reacție și entalpiile de formare pentru celelalte substanțe participante.

$$\Delta H = \Sigma \nu_p \Delta H_{f,p} - \Sigma \nu_r \Delta H_{f,r}$$

unde: ν_p, ν_r = număr moli produși de reacție, număr moli reactanți;

$\Delta H_{f,p}$, $\Delta H_{f,r}$ = entalpiile de formare ale produșilor de reacție și reactanților.

Entalpia de ardere sau de combustie *(*ΔH_c *sau* ΔH_a*), reprezintă entalpia de reacție la arderea unui mol de substanță.* Această caracteristică, pentru cele mai multe substanțe, se poate determina experimental, folosindu-se calorimetrul. În principiu, metoda constă în arderea unei cantități cunoscute de substanță și transferul integral al căldurii rezultate asupra unei cantități cunoscute de apă, căreia i se urmărește variația de temperatură.

Entalpiile de ardere permit calcularea entalpiilor de formare ale substanțelor, deoarece *entalpia de formare a unui compus este egală cu diferența dintre suma algebrică a entalpiilor de ardere ale elementelor componente ale compusului și entalpia de ardere a compusului.*

$$\Delta H_f = \Sigma \nu_r \Delta H_{a,r} - \Sigma \nu_p \Delta H_{a,p}$$

unde: ν_r, ν_p, = număr moli reactanți, număr moli produși de reacție;

$\Delta H_{a,r}$, $\Delta H_{a,p}$ = entalpiile de ardere ale reactanților și produșilor de reacție.

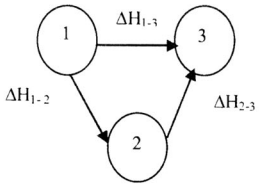
5.2.2. Legile termochimiei

1. Legea Lavoisier – Laplace (legea identității numerice a entalpiei de formare cu entalpia de descompunere): *Căldura de descompunere a unui compus este numeric egală cu căldura lui de formare, dar cu semn opus.*

$$\Delta H^0_{298 \text{ formare}} = -\Delta H^0_{298 \text{ disociere}}$$

2. Legea lui Hess (legea aditivității căldurilor de reacție): *Căldura acceptată sau cedată de un sistem chimic este independentă de calea reacției.*

$$\Delta H_{1-3}=\Delta H_{1-2}+\Delta H_{2-3}$$



Exemplu: căldura de formare a trioxidului de sulf, SO_3 este $\Delta H^{O}_{298} = -396 KJmol^{-1}$, indiferent dacă oxidarea sulfului se face direct la trioxid de sulf

$$S(s)+3/2\,O_2(g)=SO_3(g); \qquad \Delta H^{O}_{298} = -396 KJmol^{-1}$$

sau dacă mai întâi se formează dioxidul de sulf, care se oxidează apoi la trioxid:

$$S(g)+O_2(g)=SO_2(g); \qquad \Delta H^{O}_{298} = -297{,}5 KJmol^{-1}$$

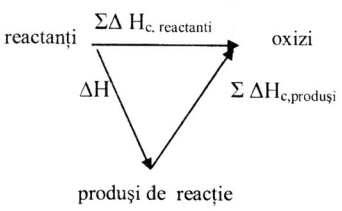
$$SO_2(g)+1/2\,O_2=SO_3(g); \qquad \Delta H^{O}_{298} = -98{,}5 KJmol^{-1}$$

Total: $S(g)+3/2\,O_2=SO_3(g); \qquad \Delta H^{O}_{298} = -396 KJmol^{-1}$

Ca o consecință a legii lui Hess, ecuațiile termochimice pot fi adunate sau scăzute, întocmai ca ecuațiile algebrice.

Cu ajutorul legii lui Hess se pot calcula efectele termice în diferite procese chimice cunoscând căldurile de ardere, ΔH_c sau căldurile standard de formare din elemente, ΔH^{O}_{f}.

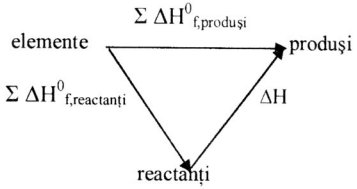
Calculul căldurilor de reacție din căldurile de ardere ΔH_c se face folosind schema:



Din legea lui Hess se poate afla căldura de reacție ΔH:

$$\Delta H = \Sigma\, \Delta H_{c,reactanți} - \Sigma\, \Delta H_{c,produși}$$

Calculul căldurii de reacție din căldurile de formare ΔH_f^0, se face folosind schema:



Conform legii lui Hess rezultă:

$$\Delta H = \Sigma \Delta H^0_{f,produși} - \Sigma \Delta H^0_{f,reactanți}$$

Legea lui Kirchhoff. Pornind de la căldura de reacție, în condiții izobare: $\Delta H = H_f - H_i$ și în condiții izocore: $\Delta U = U_f - U_i$.

Prin derivare în raport cu temperatura, rezultă:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{dH_f}{dT} - \frac{dH_i}{dT} = C_{p,f} - C_{p,i}$$

sau

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \frac{dU_f}{dT} - \frac{dU_i}{dT} = C_{v,f} - C_{v,i}$$

unde $C_{p,f}$ și $C_{v,f}$ sunt capacități calorice a substanțelor finale (produși de reacție) la presiune constantă și, respectiv, volum constant, iar $C_{p,i}$ și $C_{v,i}$ sunt capacități calorice a substanțelor inițiale (reactanți) la presiune constantă și respectiv, volum constant.

Aceste reacții exprimă legea lui Kirchhoff care spune: *coeficientul de temperatură al căldurii de reacție este egal cu diferența capacităților calorice ale sistemului, după și înainte de reacție.*

Din cele spuse, rezultă că $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$ (căldura de reacție crește cu creșterea temperaturii) când capacitatea calorică a substanței finale (produșilor) este mai mare decât a celor inițiale ($C_{p,f} > C_{p,i}$ sau $C_{v,f} > C_{v,i}$) și invers.

Când au aceeași capacitate calorică și produșii și reactanții ($C_{p,f} = C_{p,i}$ sau $C_{v,f} = C_{v,i}$) căldura de reacție nu se schimbă cu temperatura adică $d\Delta H/dT=0$.

Prin integrare:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta\Delta = \int_{T_2}^{T_2} \Delta C_p dT$$

sau între limitele ΔH_{298} și ΔH_T, respectiv 298 și T:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT$$

putem calcula căldura de reacție la orice temperatură T în intervalul în care se cunosc căldurile specifice ale participanților la reacție, dacă se cunoaște ΔH la o singură temperatură.

Deci legea lui Kirchhoff permite calculul căldurii de reacție și la alte temperaturi.

Dacă ΔC_p este constant în acest interval de temperatură T_1= 298 și T_2= T, rezultă:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p (T - 298)$$

Dacă ΔC_p depinde de T, și exprimând C_p pentru fiecare substanță sub forma unui polinom în T, de exemplu:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \ldots$$

atunci diferența, ΔC_p poate lua forma:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \ldots.$$

care după integrare rezultă:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \ldots$$

În concluzie, pe baza măsurilor de călduri specifice și cu ajutorul legii lui Kirchhoff se pot calcula căldurile de reacție la orice temperatură cu condiția ca ea să fie determinată experimental la o singură temperatură.

5.3. Entropia

Toate transformările sau formulele care au loc în natură sunt rezultatul a două tendințe antagoniste, una de împrăștiere dezordonată, și alta de apropiere și ordonare.

Sunt două stări extreme ale substanțelor, corespunzând celor două tendințe de ordine și dezordine. Una este starea de solid ideal, cealaltă de gaz ideal. Între aceste stări extreme există o multitudine de stări intermediare, după cum se manifestă mai mult sau mai puțin tendința de ordine sau de dezordine. Starea de ordonare perfectă, dintr-un cristal ideal, corespunde unui minim de energie a ansamblului de particule. Starea de dezordine ideală corespunde celei mai mari probabilități a libertății maxime de mișcare a particulelor. *Măsura fizică a dezordinii, a probabilității maxime a stării unui ansamblu de particule materiale se numește* ***entropie***.

Temperatura corespunde unei măsuri macroscopice a nivelului de energie, respectiv de entropie, conținută într-o cantitate anumită de substanță, în condițiile date. La OK, energia cinetică de agitație a moleculelor este nulă și de asemenea, se poate considera că, la această temperatură limită, entropia unui ansamblu de particule identice, dispuse ordonat într-un cristal, este nulă (Postulatul lui Planck).

Posibilitatea de a adopta o stare mai ordonată variază de la o substanță la alta, iar pentru o substanță dată ea crește la scăderea temperaturii și la creșterea presiunii. Același sistem își mărește energia și entropia la transformarea din starea solidă, cristalizată, în stare lichidă și mai departe, în stare de gaz.

Procesele fizice și chimice pot fi ireversibile și reversibile.

Procesele ireversibile decurg spontan, într-un singur sens, nu au loc în sens invers fără un aport de energie din afară. Așa de exemplu, căldura trece de la un corp mai cald la unul mai rece, un gaz comprimat într-un recipient la presiune mare, legat de un recipient în care presiunea este mai mică, se destinde până la egalarea presiunilor; elementele sodiu și clor, în contact, se combină dând ioni de sodiu și de clor etc.

Nici unul din aceste procese nu decurg spontan în sens invers.

Procesele reversibile pot avea loc spontan în ambele sensuri până la atingerea stării de echilibru. Orice sistem care nu se află în stare de echilibru suferă schimbări ireversibile pentru a ajunge la starea de echilibru. Pentru procesele ireversibile este important de știut ce lege naturală determină desfășurarea lor spontană. Un prim răspuns constă în aceea că, un proces are loc spontan într-un sistem, dacă acesta cedează energie, trecând într-o stare mai săracă în energie, deci mai stabilă. Acest aspect nu explică însă satisfăcător sensul tuturor proceselor spontane. Sunt procese de exemplu amestecarea a două gaze și uneori chiar a două lichide, care au loc fără un schimb notabil de energie. Ba mai mult, dacă acest criteriu ar fi suficient, reacțiile endoterme nu ar fi posibile.

Există o a doua tendință naturală, generală, care contribuie, alături de descreșterea energiei, la stabilirea sensului în care se desfășoară procesele spontane: este tendința spre o stare de mai mare probabilitate, care este o stare de dezordine, de amestecare, de haos.

Termodinamica exprimă tendința sistemelor de a evolua spontan spre starea cea mai probabilă, printr-un parametru de stare numit *entropie (S).*

Notând căldura schimbată de un mol de substanță cu Q, iar variația infinitezimală a acesteia cu δ Q, se poate arăta că la temperatura T există relația:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

Entropia este o funcție de stare, adică:

$$\oint dS = 0$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = S_2 - S_1 = \Delta S.$$

Entropia molară se exprimă în $J \cdot grd^{-1} \cdot mol^{-1}$ .Entropia unui sistem este cu atât mai mare cu cât starea de dezordine a sistemului este mai mare.

În sistemele izolate (U,V= constante) decurg numai procesele adiabatice ($\delta q = 0$). În acest caz: $(dS)_{u,v} \geq 0$ sau prin integrare: $(\Delta S)_{u,v} \geq 0$.

Entropia sistemului izolat rămâne constantă dacă în sistem au loc numai procese reversibile şi creşte dacă au loc şi procese ireversibile. *Orice sistem izolat tinde către starea de entropie maximă. $\Delta S=0$ la echilibru.*

Sistemele neizolate nu se pot caracteriza numai cu ajutorul entropiei. Pentru astfel de sisteme s-au introdus alte funcţii termodinamice (energia liberă şi entalpia liberă), definite prin intermediul entropiei.

Entropia de reacţie exprimă variaţia de energie la desfăşurarea reacţiilor chimice în sistem izolat.

Entropia de reacţie standard reprezintă diferenţa dintre entropiile standard ale produşilor de reacţie şi entropiile standard ale reactanţilor. Astfel în cazul reacţiei generale:

$$aA+bB=cC+dD$$

rezultă: $\Delta S^\circ = (cS^\circ_C + dS^\circ_D) - (aS^\circ_A + bS^\circ_B)$,

respectiv: $\Delta S^0 = \Sigma \nu_p S^0_p - \Sigma \nu_r S^0_r$, unde: S^0_p şi S^0_r sunt entropiile standard ale produşilor de reacţie şi reactanţilor.

Prin urmare, pentru calcularea entropiilor de reacţie se procedează la fel ca la calcularea entalpiilor de reacţie şi anume din entropiile de formare ale substanţelor participante.

5.4. Energia liberă şi entalpia liberă

Sistemele neizolate nu se pot caracteriza numai cu ajutorul entalpiei. Entalpia poate furniza, ea singură, informaţii numai cu privire la evoluţia sistemelor izolate. Dar majoritatea proceselor fizico-chimice au loc în practică în sisteme neizolate. Pentru astfel de sisteme s-au introdus alte *funcţii termodinamice, energia liberă(F)* şi *entalpia liberă(G) , denumite şi potenţiale termodinamice*, definite prin intermediul entalpiei. Aceste mărimi joacă un rol similar în tratarea echilibrului chimic, cu cel jucat de energia potenţială în caracterizarea echilibrelor mecanice. Potenţialele termodinamice descresc în procesele spontane, aşa cum în mecanică decurg spontan procesele însoţite de scăderea energiei potenţiale.

Pentru caracterizarea evoluției proceselor izocore se folosește *energia liberă* sau *potențialul termodinamic izocor*, care. pentru un mol este:

$$F = U - TS \text{ și } \Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Descreșterea energiei liberă, ΔF, este aceeași indiferent dacă procesul decurge reversibil sau ireversibi, deoarece F este o funcție de stare.

Pentru procesele izobare, cele mai frecvente în practică, s-a introdus *potențialul termodinamic izobar* sau *potențialul Gibbs* sau *entalpia liberă*, care, pentru un mol este:

$$G = H - TS \quad \text{și} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Variația entalpiei libere, ΔG, într-o reacție chimică exprimă relația dintre variația entalpiei și variația entropiei la o anumită temperatură, respectiv exprimă interdependența dintre tendința sistemelor către un minim de energie și către un maxim de entropie. Deci, *variația entalpiei libere este factorul determinant în evoluția unei reacții chimice. Starea optimă de manifestare a celor două tendințe apare pentru o entalpie liberă minimă.*

La presiune și temperatură constantă, după cum entalpia liberă, ΔG, este negativă sau pozitivă, reacția este "termodinamic" posibilă sau nu. *Sunt termodinamic posibile, adică decurg spontan, până la atingerea echilibrului, reacțiile în care ΔG este negativă ($\Delta G < 0$) și nu au loc spontan reacțiile la care ΔG este pozitivă ($\Delta G > 0$). Când $\Delta G = 0$, sistemul este în stare de echilibru chimic.*

Entalpia liberă de formare a elementelor este prin convenție egală cu zero întocmai ca și entalpia de formare standard ΔH_f^0, a elementelor.

În cazul unei reacții chimice, entalpia liberă standard de reacție este egală cu suma entalpiilor libere de formare ale produșilor de reacție, minus suma entalpiilor libere de formare ale reactanților:

$$\Delta G^0 = \Sigma \Delta G^0_{\text{f, produși}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{f, reactanți}}$$

Entalpia liberă de reacție se poate calcula și la o altă temperatură, folosindu-se valorile lui ΔH și ΔS la temperatura respectivă.

Principiul al II-lea al termodinamicii afirmă că, în timp ce energiile mecanică, electrică, chimică pot fi transformate integral în căldură, căldura nu poate fi transformată integral în lucru mecanic, electric sau chimic. Lucru se produce numai când căldura trece de la o temperatură mai înaltă la una mai coborâtă. Din căldura cedată de sursa de căldură, numai o parte poate fi transformată în lucru, restul se pierde ireversibil sub formă de căldură (pentru încălzirea sursei reci). Deci, din cantitate de căldură $Q_{p=const} = \Delta H$, poate fi transformată în căldură numai cantitatea ΔG.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Produsul $T\Delta S$ este energia legată, ce nu poate fi transformată în lucru mecanic (este imposibil să se facă un perpetuum mobile de specia a II-a a cărei acțiune să fie producerea de lucru mecanic exclusiv prin răcirea corespunzătoare a unei surse de căldură).

5.5. Afinitatea proceselor

Scăderea de energie liberă, respectiv de entalpie liberă într-un proces fizico-chimic se numește *afinitate*:

$$A = \Delta F = F_2 - F_1 \quad \text{şi} \quad A = \Delta G = G_2 - G_1.$$

Rezultă că pentru a se produce spontan un proces fizico-chimic este necesar ca potențialul termodinamic al sistemului ce suferă transformarea să scadă și deci ca afinitatea, A, să fie negativă. Prin urmare, cauza reacțiilor chimice nu este căldura de reacție, fiind posibile atât reacțiile exoterme cât și reacțiile endoterme.

În procese izocore:

$$A = \Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

iar în procesele izobare:

$$A = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Din relațiile de mai sus se constată că numai atunci când $\Delta S = 0$ sau apropiat de zero și la temperaturi joase, se poate aplica *principiul lui Berthelot* (efectul termic al unei reacții chimice este o măsură a forțelor de afinitate care determină desfășurarea reacției într-un anumit sens). După acest principiu, toate reacțiile ar trebui să fie exoterme, pentru ca sistemul să se stabilizeze degajând energie calorică. Experiența arată însă că sunt posibile și reacții spontane cu absorbție de căldură (endoterme), precum și reacții reversibile, care fiind exoterme într-un sens, evident sunt endoterme în sens opus.

La temperaturi ridicate sau la valori mari ale lui ΔS ($\Delta S >> 0$) devin posibile și reacțiile endoterme.

Pentru reacțiile chimice se disting patru situații posibile:

$\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ - reacția nu are loc spontan la nici o temperatură fiindcă $A > 0$;

$\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ - reacția se produce spontan numai la temperaturi ridicate, când termenul $T\Delta S > \Delta H$;

$\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ - reacția se produce spontan la orice temperatură fiindcă $A < 0$;

$\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ - reacția este posibilă spontan numai la temperaturi joase, când termenul $T\Delta S < \Delta H$.

6. CINETICA CHIMICĂ

Termodinamica chimică studiază reacțiile chimice numai din punct de vedere al stării inițiale și finale,indicând posibilitatea și sensul de desfășurare al acestora. Este la fel de important să se cunoască *timpul* în care se desfășoară o reacție chimică, deoarece un timp scurt înseamnă viteza mare de reacție, deci randament mare.

Multe reacții posibile din punct de vedere termodinamic, decurg cu viteze atât de mici, încât nu sunt sesizate. Alte reacții, cum sunt cele de precipitare, sau reacțiile ionice, în general, sunt instantanee.

Cinetica chimică studiază viteza, mecanismul reacției, etapele intermediare, factorii ce le influențează.

Producerea unei reacții chimice implică ruperea unor legături între particulele reactanților și stabilirea unor noi legături în cadrul produșilor. De aceea, trebuie luate în considerare: reactivitatea substanțelor, structura moleculelor, energia legăturilor chimice și alți factori ce determină mecanismul si viteza de reacție.

6.1. Viteză de reacție. Ordin de reacție.

Viteza de reacție, v, este o mărime caracteristică a cineticii chimice și este egală cu variația concentrației reactanților sau produșilor în unitatea de timp.

Concentrațiile variază în fiecare moment, de aceea se ia în considerare un interval de timp infinitezimal, *dt*.

Pentru reacția generală :

$$\underset{\text{reactanți}}{A} \rightarrow \underset{\text{produși}}{P}$$

viteza momentană este:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt}$$

unde: c_A - concentrația reactantului A; c_P – concentrația produsului P; dc – variația infinitezimală a concentrației, având semnul minus în cazul reactantului A și semnul plus în cazul produsului P.

Viteza de reacție nu este constantă, ea este mare la începutul reacției apoi scade, deoarece scade și concentrația reactanților.

Concentrația c este c = ν/V unde ν este număr de moli iar V este volumul.

Viteza de reacție se poate exprima și prin variația finită a concentrației (c_2-c_1) în intervalul de timp (t_2-t_1), în acest caz obținându-se **viteza medie** (Fig. 6.1.) :

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Atât v cât și $\bar{v}$ se exprimă în mol $\cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$.

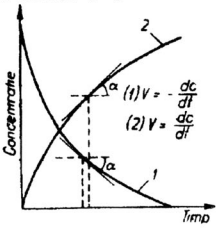


Fig. 6.1. Scăderea concentrației unui reactant (1) și creșterea concentrației unui produs (2) în funcție de timp.

Viteza momentană și viteza medie se pot determina și prin metoda grafică, trasând într-un sistem de axe de coordonate concentrația molară a unuia din participanți în diferite momente ale reacției, de exemplu : nr. moli: ν_1, ν_2, ν_3,... la timpul t_1, t_2, t_3...,se reprezintă grafic (Fig.6.2.).

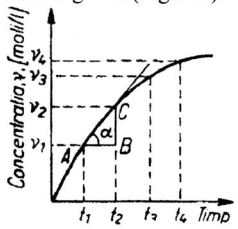


Fig. 6.2. Variația concentrației unui produs $[\text{moli}/l]$ la diferite intervale de timp.

Dar, ν_2-ν_1 = Δc reprezintă variația concentrației uneia din substanțele participante; t_2-t_1 = Δt reprezintă intervalul de timp.

În ΔABC, $tg\alpha$ = BC/AB = ν_1-ν_2 /t_2-t_1; $tg\alpha$ = $\bar{v}$ (viteza medie).

Când $t \rightarrow 0$, $\bar{v} \rightarrow v$, deci $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$

Coarda AC devine tangentă la curbă în punctul considerat, deci viteza de reacție v este derivata concentrației în raport cu timpul.

Viteza reacțiilor chimice depinde de: concentrația reactanților, temperatura și presiune.

Pentru ca două substanțe să reacționeze trebuie ca particulele reactante să se ciocnească. În general, numărul de ciocniri dintre două molecule este 10^{28} ciocniri/s. Probabilitatea ciocnirilor este direct proporțională cu concentrația reactanților, de aici și explicația că viteza de reacție va depinde de numărul mediu de ciocniri, deci de produsul concentrațiilor substanțelor reactante.

Expresia vitezei depinde de ordinul reacției date.

O reacție chimică este de ordinul *n* dacă are o viteză direct proporțională cu produsul a *n* concentrații sau cu c^n. Între *ordinul unei reacții* și *molecularitate* există o concordanță doar în cazul reacțiilor simple, care decurg într-o singură treaptă. În general, cele două noțiuni sunt diferite, deoarece majoritatea reacțiilor decurg prin mai multe etape, fiecare din acestea cu viteza caracteristică și ordin de reacție parțial a căror însumare va reprezenta *ordinul global al reacției*, ceea ce nu mai corespunde molecularității. În cinetica chimică, ordinul de reacție reprezintă un criteriu de clasificare a reacțiilor chimice.

Pentru cazul general al unei *reacții de ordinul n*:

$$nA \rightarrow \text{Produși}$$

viteza de reacție este: $$-\frac{dc_A}{dt} = k_n \cdot c_A^n.$$

În cazul mai multor reactanți: A, B, C,...

$$n_1A + n_2B + n_3C + ...\rightarrow \text{Produși}$$

viteza de reacție este: $$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_n \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \cdot c_C^{n_3} ...$$

unde n_1, n_2, n_3...sunt exponenții concentrațiilor reactanților A,B,C... numiți *ordine de reacție parțiale*. Suma acestora constituie *ordinul global al reacției*:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + ...$$

Dacă: $n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 0$, reacția este de ordinul I;

$n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 0$, reacția este de ordinul II;

$n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1$, reacția este de ordinul III ;

$n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 0$, reacția este de ordinul III ; ș. a. m. d.

Ordinul de reacție poate fi un număr fracționar sau întreg și se determină pe baza relației de dependență dintre viteza de reacție și concentrație.

Cu cât ordinul unei reacții este mai mare, cu atât viteza de reacție scade mai repede în timp.

Există şi *reacţii de ordinul 0*, a căror viteză este independentă de concentraţie şi a cărei ecuaţia cinetică este de forma:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_0.$$

Astfel de reacţii sunt cele electrolitice, la care viteza de reacţie este proporţională cu intensitatea curentului electric.

Clasificarea reacţiilor chimice în funcţie de ordinul de reacţie:

Reacţii de ordinul I sunt acele reacţii în care un singur reactant A îşi modifică concentraţia, trecând după un anumit interval de timp într-o altă specie B, sau alte specii B+C.

Reacţia generală : $A \rightarrow$ Produşi

are ecuaţia cinetică

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A$$

unde: c_A = concentraţia reactantului A la timpul *t*;

k_1 =constantă de proporţionalitate, denumită *viteză specifică* sau *constantă de viteză,* reprezintă viteza reacţiei atunci când c_A este 1mol/L şi are dimensiunea $timp^{-1}$.

Semnul (-) din expresia ecuaţiei cinetice indică o descreştere a concentraţiei reactantului A.

Se separă variabilele, se integrează ecuaţia şi se obţine:

$$\int_{C_0}^{C_A} \frac{dc_A}{c_A} = -\int_0^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{c_A}{c_0} = -k_1 t, \qquad \text{sau} \qquad \ln c_A = \ln c_0 - k_1 t,$$

în formă exponenţială devine: $c_A = c_0 \cdot e^{-k_1 t}$.

şi prin logaritmare :

$$\log c_A = \log c_0 - \frac{k_1}{2{,}303} t, \qquad \text{care este ecuaţia unei drepte.}$$

Din reprezentarea grafică a dreptei în coordonatele $\log c_A - t$, (Fig. 6.3.) se poate calcula constanta de viteză k_1. Panta dreptei este $tg\alpha$.

$$tg\alpha = \frac{\log c_A - \log c_0}{t} = -\frac{k_1}{2{,}303}, \quad \text{iar} \quad k_1 = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{c_0}{c_A}$$

Constanta de viteză k se exprimă în timp^{-1} (min^{-1}, s^{-1}), deoarece raportul c_0/c_A este adimensional.

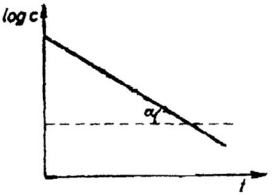


Fig. 6.3. Determinarea grafică a ecuației de viteză pentru reacția de ordinul I

O reacție de ordinul I este descompunerea pentaoxidului de azot:

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2\ O_2$$

care are ecuația cinetică:

$$-\frac{dc_{N_2O_5}}{dt} = k_1 \cdot c_{N_2O_4}$$

De același ordin sunt reacțiile de dezintegrare radioactivă, hidroliza esterilor ș.a.

Pentru a caracteriza viteza reacției de ordinul I, se folosește mărimea numită *timp de înjumătățire ($t_{1/2}$)*, care, reprezintă timpul în care concentrația inițială a reactantului scade la jumătate ($c_A = c_0/2$).

Înlocuind c_A cu $c_0/2$ și t cu $t_{1/2}$ se obține :

$$t_{1/2} = 0{,}693/k_1.$$

Deci, *la reacțiile cinetice de ordinul I, $t_{1/2}$ nu depinde de concentrație.*

Reacțiile de ordinul II au viteza de reacție direct proporțională cu concentrația a doi termeni, care pot fi doi reactanți sau același reactant.

Pentru reacția generală:

$$A + B \rightarrow \text{Produși}$$

ecuația cinetică este : $$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot c_B$$

Pentru reacția generală:

$$2A \rightarrow \text{Produși}$$

ecuația cinetică este: $$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 \cdot c_A^2.$$

Se separă variabilele, se integrează

$$\int_{C_0}^{C_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = -\int_0^t k_2 dt$$

şi se obţine:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} = k_2 \cdot t,$$

de unde:

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0}\right);$$

k_2 are dimensiunile: $conc^{-1} \cdot timp^{-1}$.

Reprezentarea grafică a rezultatelor experimentale în coordonate $1/(c_0 - c_A)$ şi timp conduce la o dreaptă din care se pot deduce constantele de viteză (Fig. 6.4.).

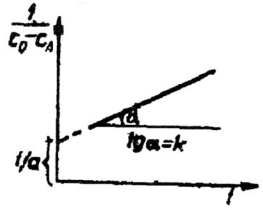


Fig 6.4. Determinarea grafică a ecuaţiei de viteză a reacţiilor de ordinul II ($a = c_0$).

Timpul de înjumătăţire se calculează înlocuind pe c_A cu $c_0/2$, iar t devine $t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot c_0}.$$

Deci, *la reacţiile cinetice de ordinul II, $t_{1/2}$ depinde de concentraţia iniţială.*

Exemple de reacţii de ordinul II:

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$$

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

6.2. Factori care influenţează viteza de reacţie

Viteza de reacţie depinde de *concentraţiile* componentelor participante, dar şi de factori, ca: *temperatură, presiune, catalizatori.* Sunt reacţii în care prezenţa solventului poate influenţa viteza, modificând ordinul de reacţie şi

energia de activare. Aceste modificări sunt rezultatul deformărilor produse asupra moleculelor reactante prin solvatarea acestora.

Temperatura. Creşterea temperaturii determină creşterea vitezei de reacţie (la o creştere cu 10°C, viteza creşte de 2-4 ori).

Creşterea vitezei de reacţie cu temperatura a fost atribuită iniţial unei creşteri a numărului de ciocniri dintre molecule, ca urmare a accentuării mobilităţii moleculelor. S-a dovedit însă că, reacţii diferite, care la aceeaşi concentraţie au acelaşi număr de ciocniri, se desfăşoară cu viteze diferite.

Reacţiile în fază gazoasă, în care numărul de ciocniri este foarte mare, nu au viteze de reacţie foarte mari. Rezultă că numărul de ciocniri dintre molecule nu este factorul esenţial pentru viteza unei reacţii. Calcule bazate pe date experimentale au arătat că numai ciocnirile dintre moleculele „activate" sunt eficace.

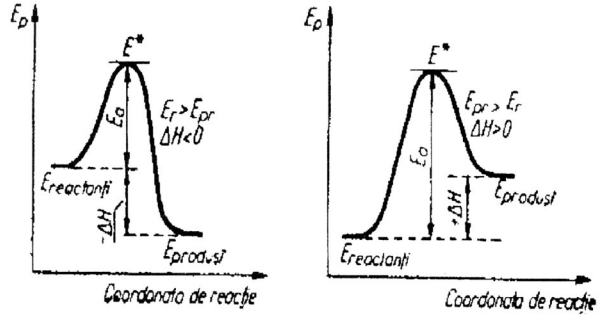
S. Arrhenius (1889) a formulat o ipoteză prin care susţine că în orice sistem reactant este un echilibru între moleculele obişnuite şi moleculele „activate" şi că numai cele activate iau parte la reacţia chimică. Creşterea temperaturii deplasează echilibrul în sensul creşterii concentraţiei moleculelor activate, astfel că viteza de reacţie va creşte. Deci, influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie nu se interpretează prin creşterea numărului de ciocniri.

Energia de activare. Particulele (moleculele) care posedă o energie mai mare decât energia medie a moleculelor se numesc *particule* (molecule) *activate*. Energia suplimentară minimă a particulelor activate necesară desfăşurării reacţiei se numeşte *energie de activare*, E_a.

În figura 6.5. este reprezentată energia necesară unei reacţii exoterme (*a*) şi endoterme (*b*) notând cu E_r energia reactanţilor (înainte de reacţie) şi E_p energia produşilor (după reacţie). Pentru a se trece de la energia E_r la E_p trebuie depăşită bariera de energie E^*. Energia de activare E_a este mai mare la reacţiile endoterme decât la cele exoterme.

Conform *teoriei stării de tranziţie*, într-o reacţie chimică are loc desfacerea de legături în cadrul reactanţilor şi formarea de legături în cadrul produşilor, procese însoţite de modificări ale energiei lor potenţiale.

Slăbirea legăturii, în moleculele reactanţilor înseamnă şi o creştere a energiei potenţiale, iar formarea de noi legături, o micşorare a energiei potenţiale. Cele două procese condiţionate şi de apropierea particulelor se suprapun, iar energia potenţială trece printr-un maxim, când reactanţii se află într-o stare de tranziţie, de maximă energie, numită şi *complex activat*.



a) b)

Fig. 6.5. Energia de activare în reacțiile exoterme (a) și endoterme (b).

Diferența dintre energia potențială a stării de tranziție și a reactanților în stare inițială reprezintă E_a, deci tocmai bariera de potențial care trebuie depășită pentru ca reacția să aibă loc.

Teoria stării de tranziție consideră că reactanții se află în echilibru cu complexul activat și că descompunerea complexului activat în produși de reacție, determină viteza de reacție.

Valoarea energiei de activare variază de la o reacție la alta. Cu cât energia de activare este mai mică, cu atât numărul moleculelor activate este mai mare.

S-a stabilit o relație între numărul de molecule n_E ce posedă energia suplimentară, E_a și numărul total de molecule, n:

$$\frac{n_E}{n} = e^{-E_a/RT}$$

unde : e = baza logaritmilor naturali (2,303);

R = 8,13 J·grd^{-1}·mol^{-1} = 2 cal·grd^{-1}·mol^{-1};

E_a = energia de activare; T = temperatura, K.

Dependența vitezei de reacție cu temperatura este reprezentată mai exact în relația stabilită de *S. Arrhenius* pentru constanta de viteză:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

unde: A este *factor de frecvență*, care reprezintă numărul total de ciocniri între două molecule reactante, având semnificația unei constante de viteză la valoarea zero a energiei de activare când toate ciocnirile sunt eficace.

Prin logaritmare se obține o dreaptă:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T}.$$

a cărei reprezentare grafică este prezentată în figura 6.6.

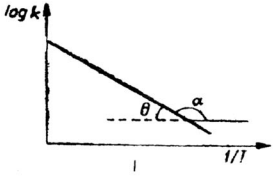


Fig. 6.6. Reprezentarea dreptei: $\log k = \log A - \frac{E_a}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T}$.

Panta dreptei este:

$$tg\alpha = -E_a/2{,}303\ R$$

de unde energia de activare:

$$E_a = -2{,}303\ R \cdot tg\alpha = 2{,}303\ R \cdot tg\theta.$$

Din relația lui *Arrhenius* rezultă că pentru a mării viteza de reacție fie se ridică temperatura, fie se micșorează energia de activare.

După valorile energiei de activare, reacțiile pot decurge :

— cu viteză foarte mare, când $E_a < 10$ kcal/mol;

— cu viteză măsurabilă, când $20 < E_a < 30$ kcal/mol;

— cu viteză mică (lent), când $E_a > 40$ kcal/mol.

Reacțiile ionice și cele radicalice decurg cu viteze foarte mari.

Presiunea. Presiunea influențează îndeosebi reacțiile ce au loc în fază gazoasă deoarece conform ecuației :

$$p_i = c_i RT$$

unde p_i = presiunea parțială a unui component i din amestec; c_i = concentrația molară.

Sunt cazuri când creșterea presiunii determină o modificare a mecanismului sau ordinului de reacție. S-a stabilit că presiunile mari și foarte mari modifică evoluția reacțiilor chimice dintre substanțele gazoase, solide și lichide.

Solventul. Într-un sistem de reacții, energia de activare, ordinul și viteza de reacție pot să fie influențate de prezența solventului. Aceste modificări se datoresc deformațiilor produse asupra moleculelor reactante prin solvatare. Astfel, efectul termic de solvatare mărește conținutul energetic al reactanților, micșorează în mod corespunzător energia de activare, ceea ce determină creșterea vitezei de reacție.

Catalizatorii. Catalizatorii sunt substanțe care prin prezența în cantități mici într-un amestec de reacție influențează desfășurarea reacției, modificându-i

viteza. Determinări experimentale ale vitezelor unor reacții chimice în absența și prezența catalizatorilor și calcularea energiilor de activare au condus la concluzia că aceste substanțe, numite catalizatori, micșorează energia de activare. De exemplu : descompunerea acidului iodhidric :

$$2HI=H_2+I_2$$

— în absența catalizatorului, E_a=44,3 kcal/mol;
— în prezența catalizatorului, E_a=14kcal/mol.

Aceeași reacție, în prezența catalizatorului de platină își modifică ordinul de la II la I.

Catalizatorii intervin deci în cinetica și mecanismul de reacție (modifică ordinul de reacție) fără însă a avea influență asupra echilibrului chimic.

Pot fi catalizate numai acele reacții, care sunt posibile din punct de vedere termodinamic ($\Delta G_{p,T}<0$).

Mecanismul reacțiilor catalitice constă în formarea între catalizator și unul din reactanți – într-o primă etapă – a unui produs intermediar foarte activ deci nestabil, care – în etapa a doua – reacționează cu al doilea reactant, punând în libertate catalizatorul odată cu formarea produsului de reacție.

Pentru cazul unei reacții de forma: A+B→C, în prezența catalizatorului K:

$$A + K \rightarrow AK \qquad (a)$$
$$AK + B \rightarrow C + K \quad (b)$$

A se numește *substrat*, iar complexul AK se numește *complex substrat-catalizator* sau *intermediar*.

Dacă această reacție bimoleculară ar decurge în absența catalizatorului K, energia de activare necesară formării complexului activat A...B din care să rezulte produsul C este mai mare decât energia de activare (E_{a1}, E_{a2}) necesară reacțiilor consecutive *a* și *b* în prezența catalizatorului K.

Faptul că energiile de activare E_{a1}, E_{a2} sunt mai mici decât E_a în absența catalizatorului explică viteza mai mare de reacție a reacțiilor catalizate (Fig. 6.7.).

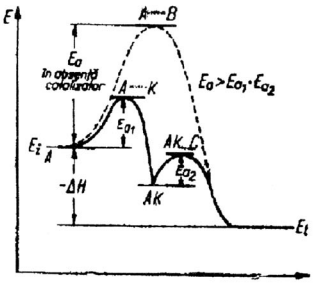


Fig. 6.7. Energia de activare într-o reacție: ------ necatalizată;
————catalizată.

Caracteristicile comune ale reacțiilor catalitice:
— catalizatorul nu apare modificat din punct de vedere chimic și cantitativ la terminarea reacției; cantități mici de catalizator sunt suficiente pentru a se produce reacția între cantități mari de reactanți;
— în procesele de echilibru, catalizatorul influențează în egală măsură viteza reacției directe și inverse;
— catalizatorul nu este inițiatorul unei reacții, el accelerează reacțiile termodinamice posibile (micșorează energia de activare, formează cu reactantul un produs intermediar – care altfel nu s-ar forma - cu energie de activare mai mică decât a reacției necatalizate);
— adesea, o reacție catalitică – spre deosebire de reacția necatalizată – este o reacție în lanț, care se desfășoară cu viteze mai mari decât reacțiile obișnuite;
— catalizatorul prezintă *selectivitate* (capacitatea de a prefera anumite tipuri de reacții din mai multe posibile) și *specificitate* (capacitatea de a acționa asupra unor anumiți reactanți sau asupra unor anumite grupe funcționale).

Selectivitatea unui catalizator este importantă pentru procesele industriale, deoarece alegerea catalizatorului potrivit orientează reacția spre anumite produse.

6.3. Echilibrul chimic

Un sistem se află în stare de *echilibru stabil* dacă are aceeași temperatură în toate punctele și aceeași presiune în orice regiune, iar compoziția nu variază în timp. Un sistem în echilibru nu-și modifică starea decât sub acțiunea unei perturbații exterioare.

Orice sistem în stare de echilibru se caracterizează prin aceea că :
— este *invariat*, dacă se mențin constante condițiile exterioare;
— este *mobil*, adică revine spontan la starea inițială, când încetează acțiunea exterioară perturbatoare;
— are *caracter dinamic*, deoarece este rezultatul a două procese care se desfășoară în sensuri opuse, cu viteze egale;
— *entalpia liberă are valoare minimă* ($\Delta G_{p,T}=0$).

După natura proceselor care conduc la starea de echilibru, deosebim:
— *echilibre fizice* – componentele sistemului nu reacționează între ele în condițiile date (de exemplu topirea metalelor și aliajelor lor);
— *echilibre chimice* – componentele sistemului reacționează între ele în condițiile date.

J. W. Gibbs a stabilit că oricărui sistem aflat în stare de echilibru i se poate aplica o regulă simplă, cunoscută sub numele de *legea fazelor,* de forma :

$$V = C - F + 2,$$

unde : C = *numărul de componente independente*, care este egal cu numărul minim de specii moleculare cu care se poate exprima compoziția unui sistem;

V = *variația sistemului* și reprezintă numărul de moduri independente în care poate varia sistemul, respectiv numărul de parametrii invariabili (T, p, c) care trebuie fixați pentru caracterizarea stării de echilibru ;

F = *fază* și reprezintă o regiune omogenă din sistem cu proprietăți caracteristice și separată prin interfețe de restul sistemului.

De exemplu: echilibrul de disociere termică a $MgCO_3$:

-componentele independente sunt: $MgO_{(s)}$ și $CO_{2(g)}$, deci C = 2;

- numărul de faze: $MgCO_3$, MgO și CO_2, deci F = *3*.

Aplicând regula fazelor : V = 2–3 + 2 = 1. Deci, sistemul considerat este *monovariat*, iar parametrul care poate varia independent este temperatura, întrucât presiunea $CO_{2(g)}$ este constantă la fiecare temperatură.

Regula fazelor este importantă în studiul sistemelor în echilibru.

Reacțiile care decurg simultan în ambele sensuri, cu transformarea parțială a reactanților în produși finali se numesc *reacții reversibile* $\rightleftharpoons$, iar reacțiile care decurg într-un singur sens, până la transformarea integrală a reactanților în produși finali, *reacții ireversibile* (→).

Reacțiile reversibile nu au loc instantaneu, ci într-un interval de timp după care acestea ating o stare finală „limită" numită *echilibru chimic*. Pe parcursul unui astfel de proces reversibil, concentrația fiecăruia dintre reactanți descrește până la atingerea unei concentrații minime constante, iar a produșilor de reacție crește de la 0 la o concentrație maximă constantă, astfel încât la starea de echilibru, concentrațiile reactanților și produșilor rămân constante, deși reacția nu încetează, ci continuă cu viteze egale în ambele sensuri. Deci, starea care în condiții date (de T și p) corespunde unei anumite compoziții a amestecului și unui anumit raport între reactanți și produși se numește *echilibru chimic*. Starea de echilibru chimic este determinată de cele două tendințe a sistemelor materiale: micșorarea energiei și creșterea libertății de mișcare.

Starea de echilibru chimic reprezintă rezultatul a două procese cu sensuri opuse, care se desfășoară simultan conducând la starea de stabilitate maximă, caracterizată prin valoarea minimă a entalpiei libere (Fig. 6.8.).

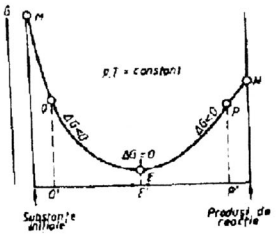


Fig. 6.8. Izoterma reacției reversibile generale.

Echilibrul chimic este un echilibru dinamic, deoarece reacția nu încetează, dar vitezele reacțiilor directe și inverse devin egale iar numărul de moli care se transformă în unitatea de timp în reacția directă, divine egală cu numărul de moli transformați în unitatea de timp în reacția inversă.

De exemplu: într-un vas de reacție se introduce un amestec echimolecular de H_2 și I_2 (1:1) care se încălzește la 365°C. Analizând compoziția amestecului obținut, se constată următoarele : cantitatea maximă de HI formată este 80% în timp ce 10% H_2 și 10% I_2 rămân neconsumați. Efectuând experiența în aceleași condiții dar pornind de la 2 moli HI, se constată că se formează numai 10%H_2 și 10%I_2, iar 80% rămâne nedescompus (Fig. 6.9.).

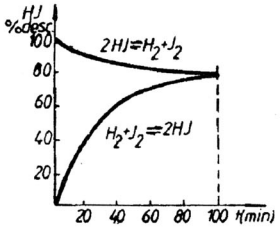


Fig. 6.9. Variația compoziției de echilibru la sinteza HI din elemente.

6.3.1. Legea acțiunii maselor

Considerăm o reacție reversibilă generală de forma :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots\ldots$$

Viteza reacției directe este :

$$v_1 = k_1[A_1]^{\nu_1} \cdot [A_2]^{\nu_2} \ldots$$

și viteza reacției inverse:

$$v_2 = k_2[A_1']^{\nu_1'} \cdot [A_2']^{\nu_2'}$$

unde: $[A_1][A_2]\ldots$= concentrațiile molare (moli/L) la echilibru;

k_1, k_2 ..... = constantele de viteză corespunzătoare pentru v_1 și v_2 ;

$\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_1', \nu_2'$ = coeficienții stoechiometrici ai reacției.

Înainte de starea de echilibru, viteza reacțiilor reversibile este egală cu suma algebrică a vitezelor celor două reacții, având valori : $v \neq 0$.

La echilibru, viteza reacției reversibile este zero deci cele două viteze sunt egale și de semn contrar:

$$\vec{v_1} = \overleftarrow{v_2}.$$

$$k_1[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}\ldots = k_2[A_1']^{\nu_1'}[A_1']^{\nu_2'}\ldots$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}\cdot\frac{[A_1']^{\nu_1'}[A_2']^{\nu_2'}\ldots}{[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}\ldots},$$

unde : K_c este *constanta de echilibru* a reacției.

Reacția a fost stabilită de *Guldberg* și *Waage* (1867) și este cunoscută sub numele de *legea echilibrului chimic* sau *legea acțiunii maselor: raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților, ridicați la puteri egale cu coeficienții stoechiometrici corespunzători este constant la atingerea stării de echilibru.*

Când concentrațiile se exprimă în moli/L, constanta de echilibru este K_c; când se folosesc presiunile parțiale pentru substanțe în stare gazoasă constanta de echilibru este K_p, iar când concentrațiile se exprimă în fracțiii molare, corespunde K_x.

Între K_c, K_p și K_x există relațiile:

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta\nu}} = K_x\left(\frac{P}{RT}\right)^{\Delta\nu}$$

unde $\Delta\nu = (\nu_1' + \nu_2' + \ldots) - (\nu_1 + \nu_2 + \ldots)$

P = presiunea totală a amestecului gazos

Când $\Delta\nu = 0$, $K_c = K_p = K_x$.

6.3.2. Factori care influențează echilibrul chimic

H. Le Châtelier (1885) și *F.K. Braun* (1888) au enunțat *principiul deplasării echilibrului* sau al *constrângerii minime*:

"dacă se modifică unul din factorii ce determină starea de echilibru a unui sistem, acesta evoluează în sensul diminuării constrângerii."

Echilibru chimic depinde de : temperatură, presiune, concentrație. La o variație mică a unuia din factori, sistemul evoluează în general spre o nouă stare de echilibru. Influența concentrației, temperaturii și presiunii se manifestă concomitent asupra oricărui sistem aflat în echilibru, dar poate fi pusă în evidență mai ușor în anumite cazuri particulare. Astfel, influența concentrației se ilustrează la soluții, a temperaturii la reacțiile exoterme sau endoterme iar a presiunii la reacțiile în fază gazoasă.

Influența temperaturii. Creșterea temperaturii unui sistem în echilibru (la p=constantă) favorizează reacția endotermă și defavorizează reacția

exotermă. Reacțiile reversibile, dacă sunt endoterme într-un sens, sunt exoterme în sensul invers. De exemplu :

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$$

Creşterea temperaturii va deplasa echilibrul spre formarea CO şi O_2 şi scăderea acesteia spre formarea de CO_2. Valoarea constantei de echilibru se modifică cu temperatura.

Influența presiunii. Variația presiunii influențează numai reacțiile de echilibru în fază gazoasă care se produc cu modificare de volum. Creşterea presiunii la temperatură constantă deplasează echilibrul în sensul contracției de volum, echivalent cu micşorarea numărului de moli.De exemplu:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Creşterea presiunii determină o creştere a numărului de molecule de reactanți, de aceea echilibrul se deplasează în sensul consumării lor, deci al formării amoniacului (ceea ce duce la micşorarea presiunii totale).

Scăderea presiunii favorizează reacțiile în care numărul de molecule creşte, exemplu reacțiile de disociere, descompunere.

Influența concentrației (sau a presiunii parțiale). Creşterea concentrației (sau a presiunii parțiale) a unui component dintr-un sistem în echilibru chimic, va determina, desfăşurarea reacției în sensul în care se consumă componentul respectiv, iar scăderea concentrației unui component face ca reacția să se desfăşoare în sensul formării acestuia. De exemplu:

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$$

legea acțiunii maselor este : $K_c = \dfrac{[CO_2]^2}{[CO]^2[O_2]}$, sau $K_p = \dfrac{p^2_{CO_2}}{p^2_{CO} \cdot p_{O_2}}$.

Se observă că dacă se măreşte concentrația CO, creşte presiunea parțială p_{CO}, ceilalți factori din expresia constantei K_p se vor modifica astfel încât K_p să rămână constant. În acest caz p_{CO_2} va creşte concomitent cu micşorarea valorii p_{O_2}, ceea ce echivalează cu o deplasare spre dreapta a reacției de mai sus.

7. ELECTROCHIMIE

Electrochimia studiază fenomenele de transformare reciprocă între energia chimică şi energia electrică. La baza proceselor electrochimice stau *reacţiile care au loc cu transfer de electroni, numite reacţii de oxido-reducere sau redox.*

7.1. Disocierea electrolitică

Plecând de la observaţia experimentală că soluţiile de acizi, baze şi săruri au proprietatea de a conduce curentul electric, Svante Arrhenius a emis *teoria disocierii electrolitice*, ale cărei principii sunt:

- prin simpla dizolvare în apă, moleculele electroliţilor (acizi, baze şi săruri) se scindează, într- o măsură mai mare sau mai mică, în ioni, particule încărcate electric;
- fiecare electrolit formează două tipuri de ioni, unii pozitivi, numiţi cationi şi alţii negativi numiţi anioni;
- numărul sarcinilor pozitive şi negative ce apar în timpul disocierii este egal, astfel încât întreaga soluţie rămâne neutră;
- ionii diferă complet de atomii sau de grupările de atomi din care provin;
- disociaţia electrolitică este un proces de echilibru care depinde de *temperatură şi de concentraţia soluţiei.* Cu cât diluţia este mai mare cu atât numărul de molecule disociate este mai mare şi invers, cu creşterea concentraţiei disociaţia regresează.

Echilibrul se exprimă prin săgeata dublă:

$$CH_3–COOH \rightleftharpoons CH_3–COO^- + H^+$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Sensul spre dreapta se numeşte *disociere,* iar inversul *molarizare.* Între cele două sensuri se stabileşte un echilibru dinamic (caracteristic fiecărei substanţe la o temperatură şi la o concentraţie date).

Raportul dintre numărul de molecule disociate şi numărul total de molecule dizolvate se numeşte *grad de disociere* şi se notează cu α. Gradul de disociere depinde de concentraţie, el creşte cu diluţia şi devine 1 sau 100%, la diluţie infinită. Gradul de disociaţie se poate determina pe diferite căi: criometric, ebuliometric, osmotic prin intermediul factorului lui van't Hoff „i", sau din măsurători de conductibilitate electrică.

Tăria electroliţilor se apreciază prin *gradul de disociere.* Astfel, dacă $\alpha \geq 0,5$ sau 50%, *electrolitul* se numeşte *tare* iar pentru $\alpha \leq 0,01$ sau 1%, *electrolitul* se numeşte *slab.*

Gradul de disociere, α, creşte cu creşterea temperaturii şi scade cu creşterea concentraţiei şi de aceea, pentru comparaţii, trebuie fixate concentraţia şi temperatura soluţiei (de exemplu: 18^0C şi 0,1 n).

În timp ce acizii şi bazele sunt electroliţi tari şi slabi, sărurile sunt toate electroliţi tari.

Întrucât disocierea este un proces reversibil, înseamnă că în anumite condiţii date se stabileşte un echilibru care respectă legea acţiunii maselor, echilibrul fiind caracterizat prin constanta de disociere K.

De exemplu substanţa AB care disociază după schema:

$$A+B \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

Conform legii acţiunii maselor:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

unde: $[A^+]$ şi $[B^-]$ = concentraţiile ionice ale ionilor proveniţi din disociere; [AB] = concentraţia molară a substanţei nedisociate.

Conform relaţiei, cu cât valoarea lui K este mai mare, cu atât concentraţia ionilor din soluţie şi gradul de disociere sunt mai mari.

Să considerăm concentraţia substanţei dizolvate AB ca fiind C moli/litru. Din aceasta, α disociază în ioni A^+ şi B^-. Concentraţia $[A^+]$ este egală cu concentraţia moleculelor AB rămase nedisociate adică, [AB] = $C(1-\alpha)$. Înlocuind în expresia lui K, obţinem:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}C$$

sau

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}C = \text{legea diluţiei lui Ostwald}$$

Relaţia arată că odată cu creşterea concentraţiei scade gradul de disociere şi invers. De exemplu: în soluţie 0,1 n de acid acetic s-a găsit α=0,0182, iar în soluţie, 0,01n, α=0,041. Constantele de echilibru pentru cele două soluţii vor fi:

$$\text{(sol. 0,1n)} \quad K = \frac{0{,}0182^2}{1-0{,}0182}0{,}1 = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{(sol. 0,01n)} \quad K = \frac{0{,}041^2}{1-0{,}041}0{,}01 = 1{,}75 \cdot 10^{-6}$$

Se observă că valoarea constantei de echilibru rămâne constantă în soluţie de CH_3COOH la diferite grade de diluţie.

Nu aceeaşi comportare manifestă soluţiile de săruri, acizi tari şi baze tari. La acestea α creşte odată cu diluţia, în schimb valoarea constantei de disociere K nu-şi păstrează valoarea constantă.

Concluzie: la *electroliții tari nu se aplică legea diluției lui Ostwald; disocierea electrolitică așa cum o imagina Arrhenius este limitată doar la electroliții slabi.*

Studiile de difracție de raze X au arătat că electroliții tari în stare solidă cristalizează în rețele ionice, iar electroliții slabi în rețele moleculare.

Prin urmare, pentru electroliții tari ionii preexistă încă din rețea, dizolvarea realizând doar creșterea mobilității lor. La electroliții slabi dizolvarea și disocierea sunt etape distincte.

7.2.Teoria electroliților tari

Întrucât la electroliții tari ionii preexistă încă din cristal, ar fi de așteptat ca la dizolvare, atât în soluții concentrate cât și în cele diluate, gradul de disociere să fie 1 (100%). Totuși, datele experimentale au arătat că în general α crește cu diluția.

S-a constatat prin difracția razelor X în soluții saturate de NaCl în apă, că structura soluției păstrează distribuția ionilor ca într-un cristal, cu deosebirea că distanțele dintre ioni sunt duble față de rețeaua cristalină.

Această apropiere determină o interacțiune electrostatică puternică între ioni și astfel manifestarea independentă a fiecărui ion în soluție este stânjenită. Odată cu diluția însă, distanțele dintre ionii hidratați cresc și în consecință scade tăria forțelor de interacțiune electrostatică, crescând libertatea ionilor. Rezultatul este creșterea aparentă a gradului de disociere. În realitate, electroliții tari în soluție sunt total disociați.

Pentru a păstra noțiunea de grad de disociere, acesta primește denumirea, în noua teorie, de *grad de disociere aparent* și corespunde datelor osmotice, criometrice, sau de conductibilitate electrică observate în soluție.

În *teoria Debye - Hückel,* interacțiunea electrostatică dintre ioni constituie cauza abaterilor electroliților tari de la legea diluției a lui Ostwald și ca urmare de la teoria disociației electrolitice a lui Arrhenius.

Această comportare face ca numai o fracțiune din numărul total al ionilor existenți în soluție să respecte legile soluțiilor.

Concentrația ionilor care corespunde manifestărilor soluțiilor (Δp, Δt_e, Δt_c, π) se numește *activitate, a,* și este definită prin relația:

$$a = f \cdot c$$

unde: c = concentrația reală a soluției; f = coeficientul de activitate, care este o măsură a abaterilor unei soluții de concentrație c față de o soluție standard de diluție infinită; Δp = presiunea de vapori a soluției; Δt_e = punctul de fierbere al unei soluții; Δt_c = punctul de solidificare al unei soluții; π = presiunea osmotică.

Valorile lui f sunt subunitare. Cu creşterea diluţiei, între concentraţie şi activitate deosebirea se micşorează, f tinzând spre 1 la diluţie infinită. Înlocuind concentraţia prin activitate, legile soluţiilor şi teoria disocierii electrolitice, pot fi extinse şi electroliţilor tari.

Produsul de solubilitate. Dacă o soluţie este saturată cu o sare cu solubilitate mică, atunci între sarea solidă în exces şi ionii săi în soluţie există un echilibru. De exemplu, în cazul clorurii de argint, AgCl, o sare foarte puţin solubilă, echilibrul este:

$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

a cărui constantă de echilibru este:

$$K = \frac{[Ag^+]\,[Cl^-]}{[AgCl]}$$

La acest echilibru, sistemul fiind eterogen, AgCl, ca fază solidă nu intervine în expresia legii acţiunii maselor, aşa încât:

$$K = [Ag^+][Cl^-]$$

Constanta K reprezintă *produsul de solubilitate sau produsul ionic* şi are valoarea $1{,}73 \cdot 10^{-10}$.

Produsul de solubilitate permite calcularea concentraţiei ionilor din soluţii saturate, atât în absenţa, cât şi în prezenţa unor substanţe străine.

Un adaos din altă substanţă, care conţine una din speciile de ioni ale substanţei dizolvate micşorează solubilitatea acesteia. De exemplu, adăugarea de HCl într-o soluţie saturată de NaCl înseamnă o creştere a concentraţiei ionilor Cl^-. Pentru menţinerea constantă a produsului de solubilitate trebuie să se micşoreze concentraţia ionilor Na^+, deci are loc o separare a NaCl prin cristalizare.

Disocierea electrolitică a apei. Faptul că apa pură conduce extrem de puţin curentul electric arată că extrem de puţine molecule sunt disociate, conform schemei:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O + OH^-$$

Constanta de disociere a apei este:

$$K = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[H_2O]^2},$$

sau considerând $[H_2O]$ constantă rezultă că:

$$[H_3O^+][OH^-] = K[H_2O]^2 = Kw \quad \text{sau} \quad Kw = [H_3O^+][OH^-]$$

Produsul concentraţiei ionilor de hidroniu şi al ionilor de hidroxil se numeşte *produs ionic al apei (Kw)* şi este o mărime constantă la o temperatură

dată. Valoarea acestui produs crește cu temperatura; la 25^0C este 10^{-14}, adică $[H_3O^+][OH^-]=10^{-14}$.

În apa pură, concentrația ionilor de hidroniu este egală cu concentrația ionilor de hidroxil:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ ioni- gram/litru}$$

Logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor H_3O^+ (sau H^+) *dintr-o soluție se numește pH:*

$$pH = - \lg[H^+]$$

Rezultă că apa pură, la 25^0C, are pH = 7.

Concentrația ionilor de hidroniu (H_3O^+ sau H^+) sau a ionilor hidroxil (OH^-) dintr-o soluție arată aciditatea, respectiv bazicitatea soluției.

În mediu acid există ioni de hidroniu necompensați de ioni de hidroxil, deci concentrația lor este mai mare ca 10^{-7}. Rezultă că la pH< 7 mediul este acid. În mediu bazic există ioni de hidroxil în exces față de ionii de hidroniu, deci concentrația ioni OH^- este mai mare decât 10^{-7}, iar concentrația ionilor H_3O^+ mai mică decât 10^{-7}. Rezultă că în mediul bazic pH > 7. *O soluție este neutră când are pH-ul = 7.*

Conductibilitatea electroliților. Din punct de vedere al conductibilității electrice corpurile solide se clasifică în: conductori (metale), semiconductori și izolatori.

Metalele conduc curentul electric printr-un mecanism electronic, fără deplasare de substanță. Ele sunt conductori de ordinul I. Conductibilitatea lor electrică este de $10^2 \div 10^6\ \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Semiconductorii au conductibilitatea electrică între aceea a metalelor și aceea a electroliților: $10^2 \div 10^3\ \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Izolatorii sunt substanțele care se opun trecerii curentului electric, rezistența lor specifică fiind de $10^5 \div 10^{17}\ \Omega \cdot cm$.

Electroliții sau conductorii de ordinul II, manifestă conductibilitate electrică în soluții sau topituri, trecerea curentului fiind însoțită de un transport de substanță.

Conductibilitatea specifică. Din relația de definiție a rezistenței electrice:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

rezultă rezistivitatea:

$$\rho = R \frac{S}{l} \left[\frac{\Omega \cdot cm^2}{cm} \right] = [\Omega \cdot cm],$$

adică, rezistența opusă de un cub de substanță cu latura de 1cm, la trecerea curentului electric sub tensiunea de 1 V.

Conductibilitatea specifică (sau conductivitatea), λ (σ, γ) este inversul rezistivității:

$$\lambda = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{RS}\left[\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}\right]$$

Conductivitatea este mică pentru substanțele anhidre sau soluțiile foarte concentrate și crește cu adaosul de apă (Fig. 7.1.).

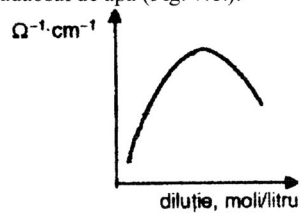


Fig. 7.1. Dependența conductivității de diluție

Creșterea conductivității - pe ordonată - atinge un maxim caracteristic fiecărei substanțe, apoi are loc o scădere progresivă, odată cu creșterea diluției (pe abscisă). Explicația fenomenului: în stare anhidră sau la concentrații foarte mari, electroliții slabi nu sunt disociați, iar pentru cei disociați au loc stânjeniri electrostatice. Odată cu diluarea, numărul ionilor ce se pot manifesta independent crește la electroliții tari, iar pentru electroliții slabi crește gradul de disociere și în consecință crește conductibilitatea electrică a soluției. După atingerea maximului, scăderea conductibilității se datorează scăderii numărului de ioni din unitatea de volum, ca rezultat al diluării.

Conductibilitatea electrică la electroliți crește cu creșterea temperaturii, de aceea la măsurători trebuie să se precizeze temperatura.

***Conductibilitatea echivalentă**, Λ este conductibilitatea electrică a unei soluții care conține un echivalent gram de electrolit, într-un volum V(în cm^3) de soluție, plasat între doi electrozi la distanță unul de altul de 1 cm și la o diferență de potențial de 1 volt/cm.*

Spre deosebire de λ în acest caz influența diluției este anulată, deoarece totalitatea ionilor formați ca rezultat al disocierii rămân în acest volum de soluție și participă efectiv la conducerea curentului electric (Fig. 7.2.)

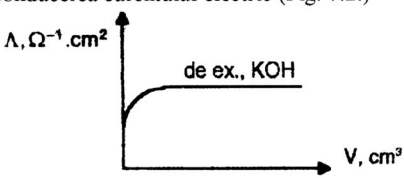


Fig. 7.2. Variația conductibilității echivalente funcție de volumul de soluție

Între conductibilitatea specifică și cea echivalentă există relația:

$$\Lambda = \lambda \cdot V \; [\Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot cm^3] = [\Omega^{-1} \cdot cm^2].$$

Conversia electrochimică a energiei. Fenomenele de transformare reciprocă între energia chimică și energia electrică se numesc fenomene sau procese electrochimice. *La baza proceselor electrochimice stau reacțiile care au loc cu transfer de electroni, numite reacții de oxido- reducere sau redox.*

Reacția de oxidare are loc cu pierdere sau cedare de electroni de către atomi și trecerea lor în ioni pozitivi: $M - ne^- \rightarrow M^{n+}$

Reacția de reducere are loc cu acceptare de electroni de către atomi:

$$M + ne^- \rightarrow M^{n-}.$$

Substanța care se oxidează se numește *reducător* iar care se reduce, *oxidant.* Pentru un caz general se poate scrie:

Reducător 1 + Oxidant 2 $\rightleftharpoons$ Oxidant 1 +Reducător 2

De exemplu:

$$\underset{\text{Red.1}}{2FeCl_2} + \underset{\text{Ox.2}}{SnCl_4} \rightleftharpoons \underset{\text{Ox.1}}{2FeCl_3} + \underset{\text{Red.2}}{SnCl_2}$$

Stabilirea coeficienților se face pe baza reacțiilor parțiale:

$$\begin{array}{lll} Fe^{2+} - 1e^- \rightarrow Fe^{3+} & \text{(oxidare)} & \left| \text{x2} \right. \\ Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+} & \text{(reducere)} & \left| \text{x1} \right. \end{array}$$

7.3. Potențial de electrod

Caracterul electrochimic al metalelor este o măsură directă a tendinței acestora de a forma ioni în soluție, conform reacției:

$$M + aq \rightarrow M_{aq}^{n+} + ne^-$$

Această tendință este măsurată prin valoarea potențialelor normale (standard) ale metalelor.

Sistemul format dintr-un metal imersat într-o soluție de electrolit se numește *electrod.*

Introducând un metal într-o soluție ce conține ionii săi sau chiar în apă, o parte din atomi trec în soluție sub formă de ioni, astfel încât la suprafața de separație metal- soluție se creează un strat dublu electric (Helmholtz) căruia îi corespunde o diferență de potențial numit *potențial de electrod.* După un timp, între ionii din soluție și cei din metal se stabilește un echilibru dinamic caracterizat printr-un potențial electrochimic care depinde de: *tensiunea de dizolvare (P) a metalului* (capacitatea lui de a trimite ioni în soluție) și *presiunea osmotică (p) a soluției* (tendința depunerii pe metal a ionilor din soluție).

Metalele care prezintă o capacitate mai mare de a trece în soluție P > p, cum este cazul zincului, se încarcă negativ iar metalele la care apare tendința opusă a ionilor de metal din soluție, de a se depune pe metal P < p, cum este cazul cuprului, se încarcă pozitiv (Fig. 7.3.).

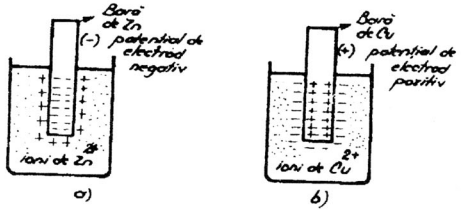


Fig. 7.3. Formarea stratului dublu electric:
a) la electrodul de Zn; b) la electrodul de Cu

Potențialul de electrod (ε) se calculează cu relația lui Nernst:

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{M^{z+}}$$

unde: ε^0 = potențial standard de electrod, V (condiții standard: p =1N/m^2; T = 298K; C =1M); z = sarcina ionului metalic; R = constanta gazelor reale, 8,314J; F= nr. lui Faraday, C; $C_M{}^{z+}$ = concentrația ionilor de metal din soluție, mol/L; T = temp. de lucru, K.

Măsurarea potențialului de electrod. Deoarece potențialul de electrod nu poate fi măsurat în mod absolut, se procedează la măsurarea diferenței de potențial în raport cu un electrod de referință. De obicei, drept electrod de referință se folosește *electrodul standard (normal) de hidrogen*, al cărui potențial se consideră, prin convenție, egal cu zero.

Electrodul normal de hidrogen (Fig. 7.4.) este alcătuit dintr-o placă de Pt platinată (acoperită cu pulbere fină de platină) introdusă într-o soluție acidă (de HCl, H_2SO_4) egală cu 1 mol/L și saturată cu hidrogen prin barbotare continuă cu H_2 gazos în jurul electrodului de Pt, la o p =1 atm. Potențialul de electrod este generat de reacția: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ sau $1/2H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$

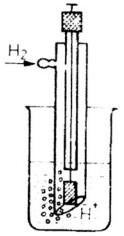


Fig. 7.4. Electrodul normal de hidrogen

Potențialul de electrod standard (normal) ε^0 este definit ca potențialul unui metal la 25°C (298K) aflat într-o soluție a ionilor de concentrație 1 mol/L, în raport cu electrodul standard de hidrogen.

De fapt, *potențialul de electrod corespunde reacției de reducere*. De exemplu:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \qquad \varepsilon^0 = -0{,}76V$$

Potențialul de electrod este egal și de semn contrar cu *potențialul de oxidare* (care se mai numește și *potențial de ionizare* deoarece corespunde reacției de formare a unui ion). De exemplu:

$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+} \qquad \varepsilon^0 = +0{,}76V$$

Potențialul unui electrod, este de fapt, f.e.m. (forța electromotoare) a pilei formată dintr-un electrod de hidrogen și cel al metalului respectiv, iar cei doi electrozi sunt conectați printr-o punte de sare ce conține o soluție de KCl (Fig. 7.5.).

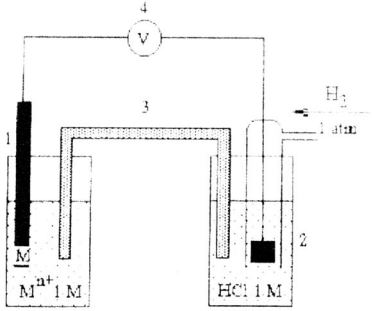


Fig. 7.5. Pilă electrică formată dintr-un electrod de hidrogen și unul de zinc
1.electrodul de zinc 2. electrod de hidrogen 3.punte electrolitică 4.voltmetru

Litiul are potențialul de electrod standard cu cea mai mare valoare negativă (-3,045 V), deși este cel mai puțin electropozitiv din grupa metalelor alcaline. Comportarea se atribuie energiei de hidratare foarte mari a ionului Li^+ și volum mic.

Potențialul de electrod al unui metal depinde de concentrația ionilor lui în soluție, și anume un metal va acționa ca un reducător cu atât mai puternic cu cât concentrația ionilor lui în soluție este mai mică și invers.

Prezența în soluție a unor ioni sau molecule generatoare de complecși (OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NH_3 etc.) sau a unor agenți de precipitare, poate să producă deplasări considerabile ale potențialelor de ionizare ale metalelor sau ale ionilor lor deoarece, formarea de combinații complexe sau de produși greu solubili, determină o puternică scădere a concentrației ionilor respectivi în soluție. Exemple:

– în soluție alcalină, elementele Al, Zn, Sn, care formează hidroxocomplecși, se comportă ca reducători mai puternici (ε^0 = -2,35; -1,22; -0,91V) decât în soluție acidă (ε^0 = -1,66; -0,76; -0,14V). Acest lucru este deosebit de important pentru anumite scopuri preparative.

– Ag, care în mod normal are un potențial (ε^0 = +0,81V) care îl situează în rândul metalelor nobile, în soluție de cianură alcalină se comportă ca un metal mai puțin nobil decât Sn și Pb.

$$Ag + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + e^- \qquad \varepsilon^0 = -0,31V$$

– oxidarea Fe (II) la Fe (III) în stare complexată $[Fe(CN_6)]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN_6)]^{3-} + e^-$ (ε^0 = +0,36V) are loc mai ușor decât oxidarea speciei ionice simple (ε^0 = +0,75V).

Deși, teoretic, cuprul având potențialul de electrod standard ε = +0,337V nu se dizolvă în hidracizi diluați, el se dizolvă puțin în soluții de HCl concentrat cu degajare de hidrogen, în urma formării ionului complex $[CuCl_2]^-$ când potențialul cuprului crește peste acela al hidrogenului:

$$Cu + 2HCl \rightarrow H[CuCl_2] + \tfrac{1}{2} H_2$$

Cuprul poate reacționa și cu soluțiile apoase de HCl, cu degajare de hidrogen în prezența unor liganzi cum ar fi ureea, datorită formării de combinații complexe.

După A.Volta și N.M.Beketov metalele pot fi aranjate în raport cu valorile potențialelor standard într-o serie numită *seria tensiunilor metalelor în scara de hidrogen* (ε^0 = 0 V) sau *seria potențialelor electrochimice.*

Metalele sunt așezate în serie în ordinea descrescătoare a capacității de a ceda electroni, caracterului reducător, oxidabilității, reactivității chimice sau în ordinea crescătoare a stabilității chimice.

În seria potențialelor electrochimice. valorile cele mai negative aparțin metalelor alcaline și alcalino-pământoase, apoi urmează elementele grupei III A (Al, Ga, In, Tl) printre care sunt intercalate unele elemente tranziționale (Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). De remarcat că valori pozitive pentru ε^0 au elementele grupei I și II B (Cu, Ag, Au) precum și metale grele ca : Pd, Hg, Pt., Bi.

Seria tensiunilor metalelor în scara de hidrogen:

Li Cs K Ba Ca Na Mg Al Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H Sb Cu Hg Ag Au Pt

Metalele situate la începutul seriei tensiunilor se caracterizează prin acțiune reducătoare deosebit de puternică, metale așa-zise „nenobile", în timp ce metalele de la sfârșitul seriei sunt mult mai greu de oxidat, denumite metale „nobile", iar ionii lor acționează ca oxidanți puternici.

Conform seriei tensiunilor, fiecare metal dislocuiește metalul următor din soluția ionilor săi și este dislocuit de metalele care-l preced, reacția fiind cu atât mai evidentă, cu cât cele două metale au potențialele mai îndepărtate. Pe baza valorilor potențialelor de electrod s-au elaborat procedee de extracție a unor

metale mai scumpe cu metale mai ieftine şi uşor accesibile (procedeul cementării):

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow 2Au + Na_2[Zn(CN)_4]$$

7.4 Pile electrice

Pilele electrice (celule galvanice) sunt dispozitive care conţin electroliţi şi sunt capabile să transforme energia unor reacţii chimice în energie electrică.

Sistemul format dintr-un metal imersat într-o soluţie de electrolit se numeşte *electrod (semipilă) sau semicelulă galvanică.*

Ansamblul format din două semipile împreună cu conductorul ionic (soluţie de electrolit) se numeşte *celulă galvanică, celulă electrochimică* sau *pilă electrică.* Funcţionarea unei pile electrice se datorează tendinţei diferite a metalelor de a se transforma în ioni pozitivi. În circuitul exterior va exista curent atâta timp cât au loc reacţii chimice în semicelule. În figura 7.6. este prezentată pila Daniell-Jacobi.

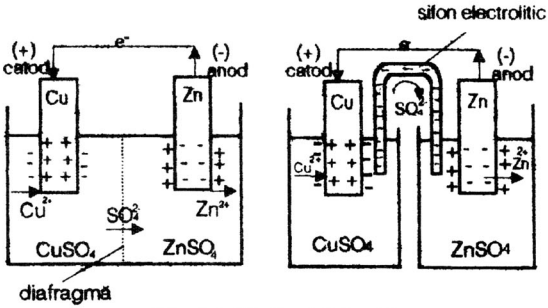


Fig. 7.6. Pila Daniell-Jacobi

Pila Daniell-Jacobi este alcătuită dintr-o placă de Zn introdusă într-o soluţie de $ZnSO_4$ şi o placă de Cu introdusă într-o soluţie de $CuSO_4$. Soluţiile sunt în contact între ele prin intermediul unei membrane poroase permeabile pentru ionii SO_4^{2-}, sau printr-o punte ce conţine o soluţie saturată a unei sări KCl, $NaNO_3$, NH_4NO_3, care asigură închiderea circuitului electric.

Prin legarea celor două plăci cu un fir metalic apare un curent electric datorat fluxului de electroni ce trece de la bara de Zn la bara de Cu. Convenţional, sensul curentului este de la cupru, polul pozitiv (catodul), la zinc, polul negativ (anodul), în circuitul exterior, ceea ce corespunde unui flux de electroni ce se deplasează de la zinc la cupru.

Lanțul electrochimic în pila Daniell-Jacobi este:

$$(-)\ Zn\ /\ ZnSO_4\ //\ CuSO_4\ /\ Cu\ (+)$$

iar reacția chimică, în timpul funcționării ca generator de curent este:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

Cantitatea de electricitate produsă este proporțională cu cantitatea de substanță transformată. Reacțiile care au loc la electrozi sunt:

(-) Anod $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (oxidare)

(+) Catod $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (reducere)

Se constată că pe măsură ce reacția continuă, bara de zinc scade în greutate datorită trecerii atomilor sub formă de ioni Zn^{2+} în soluție, iar cea de cupru crește în greutate datorită neutralizării ionilor Cu^{2+} pe placa de cupru.

Sensul curentului (polaritatea pilei) este controlat prin ușurința de ionizare a atomilor de zinc și cupru, adică, în acest caz, zincul formează ioni mai ușor decât cuprul și de aceea electronii, în timpul funcționării pilei, trec de la zinc la cupru. Dacă se înlocuiește electrodul de cupru cu un electrod de Mg imersat într-o soluție cu $MgSO_4$, atunci fluxul de electroni va fi invers, adică, placa de Zn va fi polul pozitiv al pilei electrice.

Diferența de potențial dintre cei doi electrozi care formează celula galvanică în momentul în care circuitul este închis se numește *forță electromotoare,* prescurtat *f.e.m,* și se notează cu simbolul *E*. Se calculează ca diferența între potențialul polului pozitiv si potențialul polului negativ, respectiv între potențialul mai mare și cel mai mic:

$$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)}$$

unde $\varepsilon_{(+)}$ și $\varepsilon_{(-)}$ reprezintă *potențialele de electrod (potențialele redox)* corespunzătoare semicelulelor anodică și catodică.

Întrucât $\varepsilon_{ox} = -\varepsilon_{red}$, forța electromotoare se mai poate scrie:

$$E = \varepsilon_{ox} + \varepsilon_{red}$$

Forța electromotoare se măsoară direct cu un voltmetru cu rezistență internă mare, cu ajutorul unui montaj prin compensație și se exprimă în volți.

Forța electromotoare a celulelor galvanice poate da indicații referitoare la sensul în care o reacție chimică este spontană sau nu. Astfel, dacă $E>0$, reacția va decurge spontan. Dimpotrivă, dacă $E<0$, reacția nu este spontană în acel sens, ci în sens opus.

Pilele electrice folosite în practică se împart în:

- *pile primare* care produc energie electrică pe baza unei reacții chimice ireversibile (după epuizare nu mai pot fi folosite decât dacă sunt reînnoite substanțele active). Exemplu: pila Leclanché.
- *pile secundare* care produc energie electrică pe baza unei reacții chimice reversibile. Aceste pile pot fi regenerate dacă sunt legate la o sursă de curent exterioară care are o f.e.m mai mare decât cea debitată de pilă. Exemplu: acumulatoarele.

Pila Leclanché (bateria de buzunar) este o pilă primară, uscată care este cunoscută din anul 1867. Lanțul electrochimic al pilei este:

$$(-)\ Zn\ /\ ZnCl_2 \cdot NH_4Cl,\ MnO_2\ /\ C\ (+)$$

Electrozii pilei sunt:

Anod (-): cilindru de Zn introdus într-o pastă absorbantă ce conține ca electrolit o soluție de NH_4Cl (250 g/L), $ZnCl_2$ (75 g/L) și amidon (făină de grâu, 250 g/L);

Catod (+): baghetă de grafit care se introduce într-un amestec de MnO_2 și cărbune.

Cilindrul de Zn este izolat în exterior împotriva coroziunii cu un înveliș de masă plastică (Fig. 7.7.).

Piroluzita, MnO_2, acționează ca depolarizant, adică înlocuie în spațiul catodic reacția de descărcare a ionilor H^+ cu degajare de H_2 cu reacția de reducere a MnO_2 la Mn_2O_3, care asigură un potențial mai pozitiv, deci, o f.e.m mai mare pentru pilă.

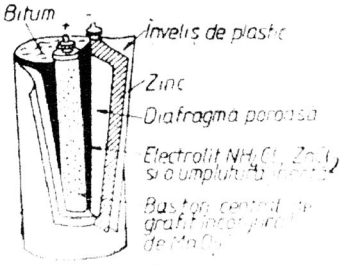


Fig. 7.7. Pila Leclanché

Reacția chimică pe baza căreia se produce curent electric este:

$$Zn + 2\ NH_4Cl + 2\ MnO_2 \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + Mn_2O_3 + H_2O$$

Reacțiile la electrozi sunt:

Anod (-) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Catod (+) $2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2\ NH_3 + H_2O$

Reacții secundare:

$$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$$

$$NH_4^+ + HO^- \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

$$ZnCl_2 + 2NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2$$

Sarea greu solubilă care se formează $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$ scoate din sistem atât NH_3, cât și $ZnCl_2$ care sunt nedorite.

Tensiunea la borne la pila Leclanché este de 1,53 V.

Acumulatoarele sunt pile secundare capabile să înmagazineze energia electrică. Se clasifică în: acumulatoare acide (acumulatorul cu plumb) și acumulatoare alcaline (acumulatorul fier-nichel).

Acumulatorul cu plumb (C. Planté-1859) are lanțul electrochimic următor:

$$(-)\ Pb\ /\ PbSO_4,\ H_2SO_4,\ PbO_2\ /\ Pb\ (+)$$

Electrozii acumulatorului sunt:

Anod (-): grătare din aliaj de Pb la care golurile sunt umplute cu Pb spongios

Catod (+): grătare din aliaj de Pb la care golurile sunt umplute cu PbO_2

Electrolitul este o soluție de H_2SO_4 de concentrație 38% cu ρ=1,24 g/cm^3 vara și 1,28 g/cm^3 iarna când acumulatorul este încărcat (Fig. 7.8.).

Reacția globală care generează curent electric este:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Reacțiile la electrozi sunt:

Anod (-): $Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4$

Catod (+): $PbO_2 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + H_2O$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4$

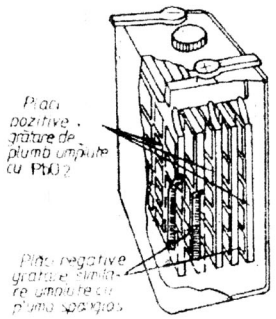


Fig. 7.8. Acumulatorul cu plumb

Reacțiile care se petrec la electrozi sunt reversibile, ceea ce permite încărcarea acumulatorului folosind o tensiune exterioară de semn contrar și puțin mai mare decât tensiunea la borne a cărei valoare este de 2,02 V.

În timpul procesului de încărcare se refac substanțele active, adică Pb spongios la anod și PbO_2 la catod. După regenerarea totală a acestor substanțe,

în acumulator începe electroliza apei: la anod se degajă H_2, iar la catod O_2, acestea indicând faptul că acumulatorul s-a încărcat şi poate fi folosit.

Acumulatorul cu Pb se caracterizează printr-un randament de curent bun (84%), dar prezintă şi unele dezavantaje şi anume: greutate mare şi sensibilitate mare la şocuri mecanice, la şocuri de curent, la impurităţi.

Acumulatorul fier-nichel (Edison-1905) are lanţul electrochimic:

$$(-)\ Fe\ /\ KOH;\ Ni_2O_3 \cdot 3H_2O\ /\ Ni\ (+)$$

Alcătuire: catod de fier şi anod de oxid de nichel (III) hidratat, cufundaţi în soluţie de KOH de concentraţie 21%, care nu se modifică în timpul funcţionării acumulatorului (deoarece la încărcare şi descărcare, în timp ce la un electrod concentraţia se măreşte, la celălalt electrod concentraţia scade).

Reacţia chimică pe baza căreia se produce curent electric este:

$$Fe + Ni_2O_3 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Reacţiile care au loc la electrozi sunt:

Anod (-) $Fe + 2HO^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2e^-$

Catod (+) $2Ni(OH)_3 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2HO^-$

Tensiunea la borne la acumulatorul fier-nichel este de 1,35-1,65 V, iar randamentul de curent este de 70%.

Dacă se înlocuieşte electrodul de Fe cu unul de Cd, se îmbunătăţeşte mult randamentul, dar se ridică preţul de cost al acumulatorului.

Avantajele acumulatoarelor alcaline faţă de acumulatorul cu plumb sunt: rezistente la solicitări mecanice şi electrice; pot fi încărcate de mai multe ori; se întreţin uşor; sunt mult mai uşoare ca greutate. Dezavantajele acumulatoarelor alcaline faţă de acumulatorul cu plumb sunt: tensiunea la borne şi randament de curent mai mici; preţ de cost mai ridicat.

Pilele de combustie (PC) se definesc ca generatoare de energie electrică, alimentate continuu cu specia activă la electrozi. La electrodul de combustibil are loc oxidarea acestuia din urmă cu oxidantul alimentat la celălalt electrod. Printre cei mai obişnuiţi combustibili se menţionează H_2, CH_3OH, N_2H_4, hidrocarburi, CO, şi alţii; oxidantul este oxigenul pur sau diluat (aer atmosferic).

Pila hidrogen – oxigen (H_2-O_2), este cea mai studiată şi mai răspândită; a servit ca sursă de energie electrică şi apă, pe capsulele trimise în cosmos în cadrul proiectelor Gemini şi Apollo.

În această pilă prezentată în figura 7.9., procesul electromotor activ, invers electrolizei, constă în sinteza apei din elemente constitutive. Reacţia controlată, eliberează energie electrică şi căldură în cantitate echivalentă cu entalpia liberă a reacţiei de formare a apei. Hidrogenul care este cel mai utilizat combustibil în aceste pile, prezintă dezavantajul (în afara inflamabilităţii) legat de imposibilitatea lichefierii lui. În unele aplicaţii militare, acest dezavantaj a fost rezolvat prin folosirea hidrurii de litiu, care degajă hidrogen sub acţiunea apei.

Reacţiile care au loc în pilă sunt:

Anod (-) : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Catod (+) : $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

Clasificarea generală a PC are la baza modul direct sau indirect de utilizare a combustibilului precum şi temperatura de operare. De aceea, este unanim acceptat că o clasificare a PC cuprinde:

- *PC directe*, alimentate cu combustibil de la o butelie sau de la un stocator (exemplul hidrurilor de metal); la rândul lor, PC directe pot fi: de temperaturi joase ($<200^0$ C), medii (200-250^0C), înalte (>650^0C) şi PC biochimice (care folosesc drept combustibil glucoză sau hidraţi de carbon);
- *PC indirecte*, prevăzute suplimentar cu sistem de reformare catalitică, acestea fiind alimentate cu metanol, etanol, gaz metan, benzină, hidrazină, amoniac etc., din care rezultă prin reformare H_2.

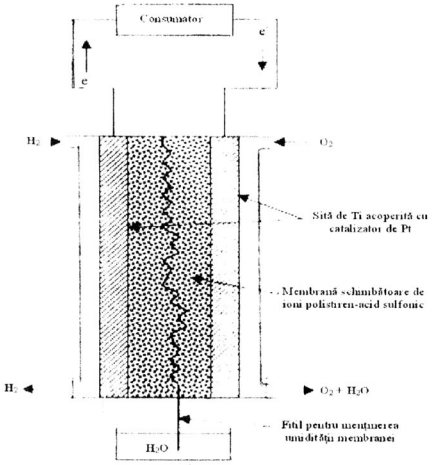


Fig.7.9. Reprezentarea schematică a unei pile de combustie H_2/O_2 cu membrană polimerică, utilizată în programul spaţial Gemini.

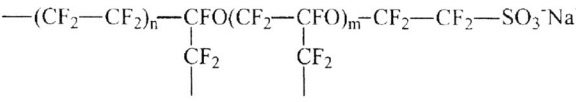
Din punct de vedere al naturii electrolitului, în literatură sunt descrise următoarele 4 clase:

- *PC alcaline* care funcţionează cu electrolit KOH soluţie 30% la temperatura de 70^0C sau mai înaltă şi au o tensiune de 0,8 V pe celulă;
- *PC cu acid fosforic*, cu tensiunea pe celulă de 0,7 V; din necesitatea reducerii costului electrocatalizatorului, sunt concepute să lucreze la temperaturi mai

ridicate, de 190-205^{0}C (temperatură posibilă de realizat în soluții foarte concentrate, cum sunt soluțiile 98-99% H_3PO_4);
- *PC de temperaturi înalte*; la rândul lor, acestea pot fi PC cu carbonați topiți, ce funcționează la temperaturi de 600-650^{0}C, și PC cu electrolit solid din dioxid de zirconiu dopat cu oxid de ytriu, ce operează la temperaturi de circa 1000^{0}C;
- *PC cu electrolit polimer solid*, denumite mai recent pile cu membrană cu schimb de protoni, PEMFC (proton exchange membrane fuel cell).

PC cu electrolit polimer solid (PEMFC) a fost inventată de Grubb în 1957 și pusă prima dată în aplicare de General Electric. Treptat, prin anii '80, s-a constatat că acest tip este cel mai potrivit pentru vehicule electrice, mai ales pentru că este eliminată soluția lichidă. Membrana este umidificată, temperatura de lucru este de 80^{0}C. Deoarece mediul este acid, CO_2 care intră odată cu O_2 (cu aerul) nu formează carbonat, ca în pilele alcaline, ci este simplu eliminat înapoi în atmosferă.

Membrana cel mai mult folosită este de tip „Nafion", un perfluoropolimer cu grupe sulfonice, cu formula $(CF_2)_{18\text{-}28}\ SO_3H$.



Membrana este în continuare perfecționare în Japonia, SUA și Germania, testându-se și alte tipuri de polimeri sulfonați: polibenzimidazol, poliimine, polimeri pe bază de propilenă, stiren etc.

Membrana este un conductor protonic, în care protonul rezultat din oxidarea electrochimică a H_2 este o specie cu mobilitate mare. PC cu polimer solid are multe caracteristici comune cu PC de 1000^{0}C, al cărei electrolit solid compus din oxizi este de această dată conductor prin anioni (O^{2-}).

În literatură se arată că până să se ajungă la comercializarea PEMFC trebuie să se parcurgă mai multe etape, prima fiind deja realizată (realizarea PEMFC model de laborator).

Firma Ballard Power Inc. și-a propus un program remarcabil în dezvoltarea PEMFC de ordinul 50 kW, putere adecvată pentru automobile; implementările s-au bazat pe cercetările din Universitatea A&M din Texas, care a spijinit-o să obțină performanțe de putere de 1 kW/kg.

7.5. Electroliza

Electroliza reprezintă un proces fizico-chimic complex, provocat de câmpul electric dintre doi electrozi introduși în soluția sau în topitura unui electrolit și legați la bornele unei surse de curent continuu.

Electroliza se efectuează într-un aparat numit celulă de electroliză și care se compune dintr-o cuvă din material adecvat, în care se pune soluția sau topitura electrolitului; două piese metalice anod (a) și catod (c) legate la o sursă exterioară de curent continuu "B" (baterie de acumulatori etc); un ampermetru "A", un voltmetru "V", un reostat "R" și un întrerupător "I" (Fig. 7.10.).

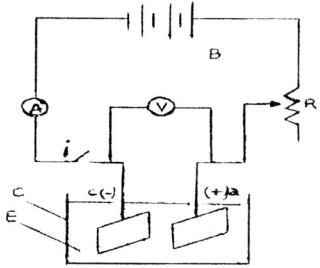


Fig. 7.10. Instalația de electroliză

La baza oricărei electrolize se află un proces de oxido-reducere, care începe cu închiderea circuitului și constă din orientarea și deplasarea ionilor spre cele două plăci metalice (prin migrare și difuzie), în funcție de sarcina lor și de polaritatea plăcilor de metal. Spre placa cu potențial pozitiv "a", care se numește *anod* se vor deplasa ionii cu sarcină negativă, adică anionii, iar spre placa cu potențial negativ "c", numită *catod,* ionii cu sarcină pozitivă, cationii.

Urmează procesul de descărcare a ionilor la electrozi: pe anod există un *deficit* de electroni din care cauză acesta acceptă electroni de la ionii negativi, fiind totdeauna *oxidant.* Pe catod există un *exces* de electroni care determină neutralizarea ionilor pozitivi, fiind în acest fel *reducător.*

Aceste procese, care se petrec cu schimb de electroni se numesc procese primare și sunt procese de oxido-reducere.

În general, electroliza nu rămâne la procesele primare. Ea este însoțită de cele mai multe ori de procese secundare,ca rezultat al diferitelor reacții care au loc în jurul electrozilor între produsele de electroliză, între produse și electrozi, între produse și electrolit sau solvent etc.

Exemplificând pentru cazul electrolizei unei soluții concentrate de acid clorhidric utilizând electrozi de platină, care nu reacționează cu produșii electrolizei, la electrozi vor avea loc următoarele procese:

la catod (-): $H^+ + e^- \rightarrow H$ (proces primar)

$2H \rightarrow H_2$ (proces secundar)

la anod (+): $Cl^- - e \rightarrow Cl$ (proces primar)

$$2Cl \rightarrow Cl_2 \uparrow \quad \text{(proces secundar)}$$

În cazul electrolizei apei, aceasta se acidulează cu H_2S0_4, deoarece apa pură nu conduce curentul electric.

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH \text{ sau } H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH$$

la catod: $H^+ + e^- \rightarrow H$ (proces primar)

$H + H \rightarrow H_2 \uparrow$ (proces secundar)

la anod: $OH^- - e^- \rightarrow OH$ (proces primar)

$$OH + OH \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \uparrow \text{ (proces secundar)}$$

Cantitatea de H_2S0_4 rămâne neschimbată, acesta având rol în ionizarea apei.

Electroliza are loc atunci când între electrozi se stabileşte o anumită diferenţă de potenţial denumită *tensiune de electroliză (sau tensiune de descompunere)*. Prin tensiunea de electroliză se înţelege tensiunea minimă necesară pentru separarea unui produs la electrod. Ea se calculează în funcţie de toate fenomenele care au loc în celula de electroliză. Fiecare combinaţie are o anumită tensiune de descompunere.

Tensiunea de electroliză este suma a trei tensiuni:

$$E_{\text{electroliză}} = (E_a - E_c) + (W_c + W_a) + IR$$

unde: $(E_a - E_c)$ = tensiunea de descompunere; (E_a şi E_c – potenţialele de electrod al anodului, respectiv, catodului, în volţi);

$(W_c + W_a)$ = supratensiunea de polarizare (W_a şi W_c – supratensiunea anodului, respectiv,catodului, în volţi);

IR = tensiunea necesară pentru învingerea rezistenţei electrice a băii electrolitice; I = intensitatea curentului, A; R = rezistenţa, Ω.

Polarizarea este orice fenomen electrochimic capabil să modifice starea electrozilor; astfel, electrozii împreună cu electrolitul şi cu produşii de reacţie din vecinătatea fiecărui electrod, formează o pilă care generează o f.e.m. opusă celei care produce electroliza (forţa contraelectromotoare).Astfel, F.e.m. care produce electroliza poate fi diminuată sau chiar anihilată.

Legile electrolizei

a) *Cantităţile de substanţă transformate la electrozi în timpul electrolizei sunt proporţionale cu cantitatea de electricitate trecută prin soluţia sau topitura de electrolit:*

$$m = k \cdot I \cdot t = k \cdot Q$$

unde: m = grame; I = intensitatea curentului, A; t = timpul de electroliză, în secunde; k = constanta de proporţionalitate, Q = cantitatea de electricitate, C.

b) *Masele diferitelor substanţe separate la electrozi, de aceeaşi cantitate de electricitate, sunt proporţionale cu echivalenţii lor chimici.*

Cantitatea de electricitate, determinată experimental, care poate depune sau dizolva prin electroliză, un echivalent-gram de substanță, este aceeași; ea se numește *numărul lui Faraday*, se notează cu F și este egală cu 96496 coulombi(96500).

.Dar, 1 coulomb = 1 amper-secundă, rezultă că: 1F = 96496 amperi-secundă = 26,8 amperi-oră.

Deoarece 96496 coulombi separă la electrozi un echivalent-gram de substanță, atunci un coulomb va separa k grame de substanță:

$$k = \frac{A}{Z} \cdot \frac{1}{F} = \frac{A}{Z \cdot 96500} \text{ sau } k = \frac{E}{F} = \frac{E}{96500}, \text{ iar E} = 96500\ k$$

Ambele legi se pot cuprinde în relația:

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot I \cdot t$$

unde: m = masa de substanță separată prin electroliză la un electrod, grame;
A = masa atomică a elementului separat la electrod, grame;
n = valența sau numărul de electroni schimbați la electrod;
I = intensitatea curentului electric ce trece prin electrolit, amperi;
t = timpul în care are loc electroliza, secunde;
F = numărul lui Faraday = 96496 coulombi.

Rapoartele $\frac{A}{n \cdot F}$ și $\frac{A}{n}$ exprimă *echivalentul electrochimic* și respectiv *echivalentul chimic* al substanței care se transformă la electrod.

În industrie are deosebită importanță stabilirea *randamentului electrochimic* Acesta se poate exprima, fie în funcție de cantitatea de curent utilizată într-un proces electrochimic (*randament de curent*), fie în funcție de energia utilizată (*randament de energie*).

Randamentul de curent. Datorită proceselor secundare de la electrozi, sau diferitelor rezistențe sau scurtcircuite care pot apărea în celula de electroliză, cantitatea de substanță separată practic (experimental) este întotdeauna mai mică decât cea calculată. Randamentul de curent (η_c) se exprimă prin:

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t}$$

unde:m_p = masa de substanță separată la electrod; m_t = masa calculată cu legea lui Faraday pentru același consum de cantitate de electricitate.

Deoarece randamentul de curent are valoarea subunitară, se exprimă ca randament procentual, $\eta_c \cdot 100$.

Randamentul de energie (η_e)este raportul dintre cantitatea de energie, teoretic necesară și cantitatea de energie electrică practic consumată la o electroliză.

$$\eta_e = \frac{W_t}{W_p}$$

unde: W_t = cantitatea de energie teoretic necesară; W_p=cantitatea de energie practic consumată.

Şi acest randament nu poate fi decât subunitar.

Aplicaţiile electrolizei

1.Obţinerea metalelor. Această metodă de obţinere se foloseşte în cazul preparării metalelor cu potenţiale de electrod standard negative mari, acestea fiind metalele alcaline, alcalino-pământoase, aluminiul şi lantanoidele.

Obţinerea sodiului prin electroliza NaCl topită se execută într-o celulă de oţel căptuşită cu materiale refractare având spaţiul anodic despărţit de spaţiul catodic printr-o diafragmă de sită metalică (Fig. 7.11.).

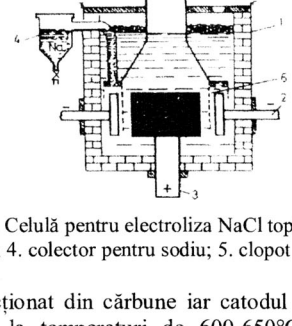


Fig. 7.11. Celulă pentru electroliza NaCl topită:
1. cuptor; 2. catod; 3. anod; 4. colector pentru sodiu; 5. clopot de fier; 6. diafragmă

Anodul este confecţionat din cărbune iar catodul este un inel de oţel. Electroliza se efectuează la temperaturi de 600-650°C folosindu-se drept fondant $CaCl_2$ (NaCl se topeşte la 801°C). Sodiul se obţine pe baza reacţiilor:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

la catod(-): $Na^+ + e^- \rightarrow Na$ (reacţie primară)

la anod(+): $Cl^- - e^- \rightarrow Cl$ (reacţie primară)

$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$ (reacţie secundară)

Obţinerea sodiului prin electroliza NaOH în topitură se realizează într-un cilindru de fontă introdus într-un cuptor care poate realiza temperatura de ~330°C pentru menţinerea hidroxidului în stare topită (Fig. 7.12.). Catodul este o bară de oţel iar anodul este un cilindru de nichel. Spaţiul anodic este separat de cel catodic printr-un cilindru de oţel acoperit cu un capac în care se adună metalul topit în timpul electrolizei. Sodiul se obţine pe baza reacţiilor:

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + HO^-$$

la catod(-): $Na^+ + e^- \rightarrow Na$

la anod(+): $2HO^- - 2e^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2$

Apa formată la anod, o parte se evaporă iar o parte suferă electroliză. Astfel, la catod se depune metalul şi se degajă H_2, iar la anod se degajă oxigen.

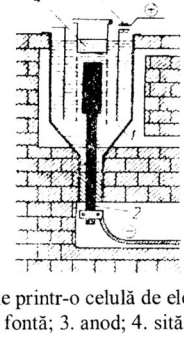


Fig . 7.12. Secţiune printr-o celulă de electroliză a NaOH topit
1. cuptor; 2. cilindru de fontă; 3. anod; 4. sită circulară; 5. catod; 6. sodiu

Obţinerea magneziului prin electroliza carnalitului topit. Magneziu brut (98-99%) se obţine prin electroliza carnalitului topit (în stare anhidră) sau prin electroliza topiturii de $MgCl_2$, căreia i se adaugă fluorită (CaF_2) pentru a coborî punctul de topire al $MgCl_2$. La catod (confecţionat din oţel) se separă Mg, care fiind uşor se ridică la suprafaţa topiturii, de unde se scoate cu linguri speciale; la anod (confecţionat din grafit) se degajă clorul care se trimite la staţia de obţinere a HCl (Fig. 7.13.). Magneziul brut se purifică prin retopire în cuptoare electrice speciale.

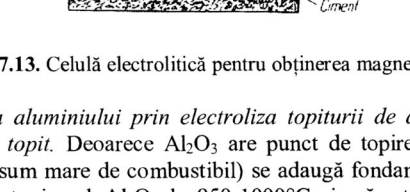


Fig .7.13. Celulă electrolitică pentru obţinerea magneziului

Obţinerea aluminiului prin electroliza topiturii de alumină, Al_2O_3, în criolit $Na_3[AlF_6]$ topit. Deoarece Al_2O_3 are punct de topire 2050°C (ceea ce determină un consum mare de combustibil) se adaugă fondant criolit topit, care scade punctul de topire al Al_2O_3 la 950-1000°C şi măreşte conductibilitatea electrică a topiturii. Menţionăm că aluminiul nu poate fi obţinut prin electroliza

$AlCl_3$ topită, deoarece aceasta nu conduce curentul electric datorită caracterului pronunțat covalent.

Celula de electroliză este confecționată din oțel, căptușită cu cărămidă refractară și apoi un strat de grafit. Catodul este o bară de cupru introdusă în căptușeală, iar anodul este format din 6-10 bare de grafit suspendate în topitură, care pe măsură ce se consumă se prelungesc la partea de sus (Fig. 7.14.). Oxigenul care se formează la anod reacționează cu anozii de grafit formând CO și CO_2, ceea ce duce la consumarea anozilor și deci, la reînnoirea lor periodică fără întreruperea procesului. Aluminiul obținut fiind de puritate 98,5-99,8% se supune rafinării electrolitice rezultând aluminiu de puritate 99,9-99,99%.

Mecanismul procesului de electroliză al Al_2O_3 nu este demonstrat cu precizie, din cauza proceselor foarte complexe care au loc. Se admit că au loc următoarele reacții:

$$Na_3[AlF_6] \rightleftharpoons 3Na^+ + [AlF_6]^{3-}$$
$$Al_2O_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + [AlO_3]^{3-}$$

Reacții principale:

la catod(-): $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$; $3Na^+ + 3e^- \rightarrow 3Na$

la anod(+): $[AlF_6]^{3-} + [AlO_3]^{3-} - 6e^- \rightarrow 2AlF_3 + 3/2O_2$

Reacții secundare :

la catod(-): $3Na + AlF_3 \rightarrow Al + 3NaF$

la anod(+): $2O \rightarrow O_2$

Alte reacții: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

La temperatura la care are loc electroliza (1000°C) CO_2 este redus de carbonul din electrod, cu formare de CO:

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

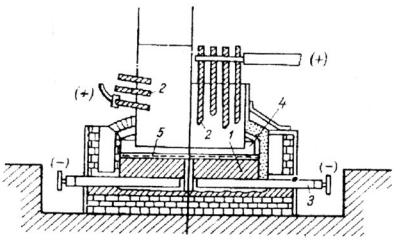


Fig. 7.14. Celulă electrolitică pentru obținerea aluminiului
1. căptușeală grafit; 2. anod; 3. catod; 4. baie de electrolit; 5. aluminiu lichid.

Deși aluminiul se obține industrial după acest procedeu de foarte multă vreme, o serie de probleme, ca de exemplu procesele de la electrozi, influența anumitor compuși asupra desfășurării procesului n-au putut fi încă elucidate în mod satisfăcător.

2. Purificarea metalelor prin rafinarea electrolitică.

Principiul acestei metode constă în dizolvarea anodului care este confecționat din metalul brut, care trece în soluție și se depune apoi în stare pură pe catodul confecționat din metalul pur. Prin rafinare electrolitică se pot purifica o serie de elemente printre care: Cu, Ag, Au, Al, Sn, Bi, Pb, etc.

Rafinarea electrolitică a cuprului brut. Anozii de cupru brut (98-99% Cu) se introduc în electrolizoare de lemn sau beton căptușite cu tablă de plumb sau material plastic (Fig.7.15.). Catozii sunt formați din foițe de cupru electrolitic iar electrolitul conține $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și H_2SO_4. De menționat că la dizolvarea anozilor trec în soluție ionii de cupru dar și ionii care se găsesc înaintea lui în seria tensiunilor electrochimice (Fe, Zn, Ni, Co). La catod se descarcă însă numai ioni Cu^{2+}, ceilalți ioni având potențiale de descărcare mai mari, rămân în soluție. Alte impurități ca: Ag, Au, Pt, Se care sunt prezente în barele de cupru (care constituie anozii), se depun pe fundul băii de electroliză formând *nămolul anodic*, care constituie sursă pentru obținerea acestor metal.

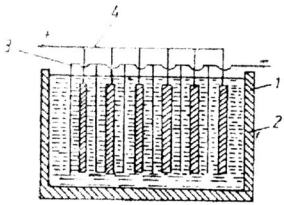


Fig. 7. 15. Secțiune printr-o celulă de rafinare electrolitică a cuprului
1. electrolizor; 2. soluție de electrolit; 3. catozi; 4. anozi

Reacțiile pe baza cărora se obține cupru electrolitic sunt:

$$CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$$

La catod(-): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

La anod(+): $2OH^- - 2e^- \rightarrow 2OH \rightarrow H_2O + 1/2O_2$

Cuprul brut (anozii) este dizolvat continuu de către oxigenul care se degajă la anod și de către H_2SO_4 aflat în electrolit, până la epuizarea lui conform reacției:

$$Cu_{anodic} + H_2SO_4 + 1/2O_2 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

Cuprul rafinat electrolitic are puritate 99,9% și este cuprul care se folosește în tehnică.

8. COROZIUNEA ŞI PROTECŢIA ANTICOROZIVĂ

8.1. Natura si clasificarea coroziunii

Prin *coroziune* se înţelege distrugerea parţială sau totală a materialelor în general şi a metalelor în special, în urma unor reacţii chimice şi electrochimice cu mediul înconjurător.

După mecanismul de desfăşurare se disting două tipuri de coroziune:

- *coroziunea chimică* se referă la distrugerea metalelor, în urma acţiunii directe a mediului, în lipsa umidităţii. Aceasta se produce la contactul materialelor metalice cu gazele industriale uscate, la temperatură ridicată sau în soluţii de neelectroliţi.
- *coroziunea electrochimică* se referă la procesele de degradare a materialelor metalice în soluţii de electroliţi, în prezenţa umidităţii şi a unui curent electric generat de procesele electrochimice (de micropile electrice) ce se găsesc la limita de separare a celor două faze.

După aspectul distrugerii, coroziunea poate fi *generală (continuă)*(Fig. 7.1), când întreaga suprafaţă a fost cuprinsă de acţiunea mediului agresiv şi coroziune *localizată (discontinuă)*(Fig. 7.2) când se manifestă numai pe anumite porţiuni.

După caracterul distrugerii în raport cu structura metalului coroziunea poate fi: *intercristalină, transcristalină* şi *selectivă*.

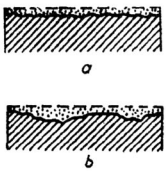


Fig. 7.1. Tipuri de coroziune continuă: a – uniformă, b – neuniformă

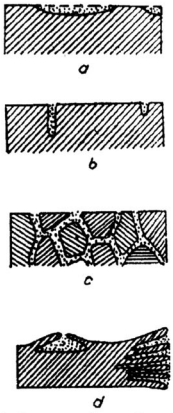


Fig. 7.2. Tipuri de coroziune locală: a – pete de coroziune, b – punctiformă, c – intercristalină, d - transcristalină

8.2.Coroziunea chimică

Coroziunea chimică se produce prin acţiunea gazelor uscate (aer, SO_2, H_2S, CO_2, halogeni, oxizi de azot) sau a neelectroliţilor (hidrocarburi, uleiuri, unsori, etc.) asupra metalelor sau aliajelor. Astfel, sub acţiunea oxigenului din aer se formează pelicule de oxizi de diferite grosimi, cu anumite proprietăţi ce depind de natura metalului, caracterul mediului, temperatură şi alţi factori (Tabelul 8.2.).

Tabelul 8.1. Caracteristicile peliculelor oxidice

Felul peliculei	Grosimea [nm]	Proprietăţile peliculei	Exemple de metale
Pelicule subţiri	sub 40	Nu protejează din cauza rezistenţei reduse pe care o opune difuziunii agentului coroziv	Na, K, Rb, Ca, Mg, Sr
Pelicule medii	40-500	Prezintă proprietăţi de protecţie a suprafeţei metalice	Ni, Cr, Cu, Sn, Zn
Pelicule groase	peste 500	Protecţie ineficientă, deoarece se fisurează uşor la temp. mari	Mo, V, Ir, Os

Aceste pelicule pot izola metalul de mediul agresiv, asigurându-i o protecţie mai mult sau mai puţin eficace, uneori înainte ca pelicula să devină vizibilă.

O peliculă oxidică este protectoare atunci când raportul dintre volumul oxidului rezultat prin coroziune (V_{ox}) şi volumul metalului distrus (V_M) numit şi *coeficient de expansiune*, are valori cuprinse între 1 şi 2,5. Dacă acest coeficient este subunitar $V_{ox}/ V_M < 1$, stratul de oxid este discontinuu, poros şi nu are proprietăţi protectoare (cazul metalelor alcaline şi alcalino-pământoase). Atunci când raportul $V_{ox}/ V_M \geq 1$, pelicula oxidică asigură proprietăţi protectoare. Acest tip de coroziune se întâlneşte la metale ca: Al, Ni, Cr, Cu, St, Zn, etc.

Cinetica coroziunii chimice. Viteza procesului de coroziune este strâns legată de modul de formare şi creştere a peliculei de coroziune. Perioada iniţială de formare a peliculei de coroziune se desfăşoară după legea lui Evans, a cărei expresie cantitativă este dată de relaţia:

$$\frac{y^2}{K_d} + \frac{2y}{K_{ox}} = 2C_0 \cdot K \cdot t,$$

unde: y este grosimea peliculei de oxid;

K_d - constanta de difuzie a oxigenului prin pelicula de oxid;

K_{ox} - constanta vitezei de oxidare a metalului;

C_0 - concentrația oxigenului la interfața peliculă atmosferă;
t - timpul de oxidare; K - constantă;

Desfășurarea ulterioară a coroziunii se petrece după legi care pot fi considerate ca derivând din relația lui Evans, după care metalele se împart în trei grupe:

a) *metale care nu formează pelicule protectoare* (V_{ox} / V_M<1; K_d >K_{ox}) *și care se corodează după o lege liniară*, cu viteză constantă în timp (Fig. 8.1.).

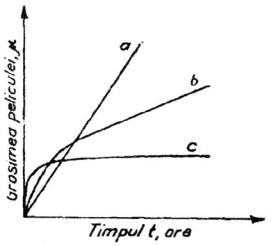


Fig. 8.1. Legile creșterii peliculelor de oxidare a metalelor în aer la temperaturi mari: (a) Legea liniară, (b) Legea parabolică, (c) Legea logaritmică

În acest caz:

$$\frac{d_y}{d_t} = K, \quad \text{sau} \quad y = K_1 t + c_1$$

unde: y și t au semnificațiile anterioare; K_1 - constantă de viteză; c_1 - constantă de intergrare;

Acest tip de coroziune este specific metalelor alcaline și alcalino-pământoase precum și V, Ru, W, Mo, Os și Ir ai căror oxizi sunt volatili la temperaturi ridicate. Oxidarea fierului ce trece în FeO la 1173 K în contact cu un amestec gazos format din CO_2 + CO decurge după aceeași lege. La această temperatură CO_2 disociază, conform reacției:

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$

Oxigenul format se absoarbe pe suprafața firului și reacționează cu acesta. După aceeași lege se corodează și aliajele care conțin în cantitate mare metalele din această grupă.

b) *metale cu* $V_{ox}/ V_M > 1$; $K_d < K_{ox}$ *care se corodează după o lege parabolică*, de forma:

$$\frac{d_y}{d_t} = \frac{K}{y}, \quad \text{sau} \quad y^2 = K_2 T + c_2$$

Metalele din această grupă prin oxidare formează o peliculă stabilă, compactă, lipsită de pori şi cu proprietăţi protectoare bune. Legea parabolică sau legea rădăcinii pătrate este caracteristică corodării unui număr mare de metale la temperaturi ridicate, de exemplu: Fe (773-1273 K); Ni (573-1273 K), etc. Practic s-a constatat că unele metale se oxidează după o altă lege, de forma:

$$y^n = K \cdot t,$$

unde $1 < n < 3$. Această abatere de la legea parabolică s-ar datora distrugerii parţiale a peliculei de la suprafaţa metalului. La metalele Co, Mn, Be, Zn, Ti şi parţial la W apar factori suplimentari de micşorare a coeficientului de difuzie a reactanţilor, iar $n > 2$.

c) *metale* cu $V_{ox}/ V_m \sim 1$ *care se corodează după o lege logaritmică*, de form

$$\frac{d_y}{d_t} = \frac{K}{e^y}, \quad \text{sau} \quad y = \ln K_3 t + c_3$$

În această grupă sunt metale ca Al, Cr, Zn până la 648 K, Cu până la 373 K şi Ni până la 923 K, care formează pelicule aderente şi impermeabile. Peliculele astfel formate sunt termorezistente şi elementele din această grupă se folosesc ca adaosuri la oţelurile speciale refractare.

Coroziunea chimică este influenţată de factori interni ca structura, natura sau compoziţia aliajului, starea suprafeţei şi factori externi ca viteza de deplasare a agentului coroziv, natura lui, temperatura, etc.

Exemple de coroziune chimică.

Decarburarea oţelurilor la temperaturi înalte. În condiţiile prelucrării la cald prin turnare, laminare, forjare, construcţiile şi materialele metalice sunt expuse la acţiunea chimică a gazelor industriale care conţin O_2, H_2, H_2O, CO_2 provocând un proces de decarburare superficială. Decarburarea oţelurilor este rezultatul descompunerii cementitei în straturile metalice din imediata vecinătate a peliculei de oxid. Se manifestă prin micşorarea sau dispariţia totală a cementitei, pe o adâncime care poate atinge chiar câţiva milimetri.

$$Fe_3C + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 3Fe + CO$$
$$Fe_3C + 2H_2 \rightleftharpoons 3Fe + CH_4$$
$$Fe_3C + H_2O \rightleftharpoons 3Fe + CO + H_2$$
$$Fe_3C + CO_2 \rightleftharpoons 3Fe + 2CO$$

Conform legii echilibrului pentru a reduce intensitatea de desfăşurare a acestor reacţii este recomandabil să se mărească concentraţia gazelor de ardere în CO şi CH_4. Decarburarea oţelurilor la temperaturi ridicate conduce la micşorarea durităţii, a rezistenţei superficiale şi a rezistenţei la uzură a pieselor din oţel şi fonte producându-se aşa zisa "afânare". Adaosurile de aluminiu şi în mică măsură cele de wolfram, reduc sensibilitatea oţelurilor la decarburare.

Un fenomen asemănător este întâlnit la *fragilizarea cuprului,* ca urmare a reducerii unei părţi a oxidului cupros din reţeaua intercristalină, sub acţiunea hidrogenului.

$$Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu + H_2O$$

O piesă de cupru încălzită în atmosferă de hidrogen, devine fragilă ca urmare a formării cuprului pulverulent şi piroforic.

8.3. Coroziunea electrochimică

Coroziunea electrochimică, cea mai frecventă, se produce prin acţiunea unor curenţi electrici locali rezultaţi între un metal ce conţine impurităţi şi un electrolit cu care este în contact sau două metale cu activităţi diferite în prezenţa unui electrolit.

Cu privire la mecanismul coroziunii electrochimice se cunosc două teorii: *teoria pilelor locale* şi *teoria coroziunii omogene* (a potenţialului mixt).

Teoria pilelor locale consideră că pe suprafaţa metalului (aliajului) ce vine în contact cu o soluţie de electrolit, datorită impurităţilor din metal sau compoziţiei aliajului, se formează o multitudine de micropile electrice. În cadrul acestor micropile au loc reacţii electrochimice care generează curent electric şi care fac ca pe suprafaţa metalului să se desfăşoare simultan două reacţii de electrod, de sens contrar şi cu viteze egale:

- *reacţia anodică* (de oxidare) în urma căreia atomii metalului părăsesc reţeaua cristalină trecând în mediul coroziv (metalul se dizolvă) sub formă de ioni hidrataţi, lăsând pe suprafaţa metalului cantitatea echivalentă de electroni:

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \quad \text{sau} \quad M + nH_2O \rightarrow M(OH)_2 + nH^+ + ne^-$$

- *reacţia catodică* (de reducere) la care electronii eliberaţi în procesul anodic participă la reducerea protonilor, oxigenului dizolvat, ionilor metalici nemobili, etc.

$$nH^+ + ne^- \rightarrow n/2\ H_2$$
$$n/4\ O_2 + nH^+ + ne^- \rightarrow n/2\ H_2O$$
$$Fe_3^+ + e^- \rightarrow Fe_2^+$$

Teoria pilelor locale elaborată în 1830 de August de la Rive susţine că neomogenitatea chimică a suprafeţelor metalice şi a agentului coroziv determină localizarea proceselor. Cu toate că teoria micropilelor de coroziune a reprezentat

un pas important în explicarea printr-un mecanism electrochimic a proceselor de coroziune, ea nu a reuşit să dea un răspuns riguros şi în cazul altor fapte observate în practică.

Teoria coroziunii omogene (a potenţialului mixt) consideră că distrugerea prin coroziune este cauzată de instabilitatea termodinamică a metalului în raport cu forma sa oxidată, fiind vorba de un proces mixt de oxido-reducere, care constă în oxidarea anodică a metalului, simultan cu un proces de reducere catodică (în care se consumă electronii generaţi în procesul anodic). Prin urmare, conform acestei teorii procesele anodice şi catodice sunt cuplate şi se desfăşoară cu aceeaşi viteză la un potenţial comun, numit *potenţial de echilibru* sau *mixt*. Pentru caracterizarea unui astfel de proces se folosesc curbele de polarizare (Fig. 8.2.).

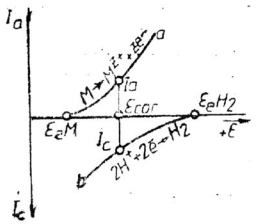


Fig. 8.2. Diagrama simplificată a coroziunii unui sistem metal-mediu acid

Se ştie că, metalul în soluţia propriilor ioni nu se corodează, având loc numai o deplasare reversibilă de tipul $M \leftrightarrows M^{n+}$. Dacă în soluţia în care se deplasează ionii metalului are loc şi un alt proces de electrod care foloseşte electronii, schimbul de substanţă va fi ireversibil şi metalul se corodează. Aceste procese se clasifică în următoarele tipuri:

- *procese de coroziune cu depolarizare de hidrogen* :

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$
$$Ca + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2$$
$$Zn + 2NaOH \rightarrow +2H_2O + Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

- *procese de coroziune cu depolarizare de oxigen:*

$$2Fe + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_2$$
$$2Fe(OH)_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$$
$$2Ni + (2NaCl) + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Ni(OH)_2 + (2NaCl)$$

Acest tip de coroziune are importanţă practică în cazul fierului, a nichelului în apă şi în prezenţa clorurilor, etc.

Exemple de coroziune electrochimică. Cel mai tipic exemplu de coroziune electrochimică este *ruginirea fierului.* Ea este cauzată de prezenţa impurităţilor metalice mai puţin active decât fierul, sau chiar a carbonului. În

acest caz apar pile electrice locale conducând la formarea ruginii. Pentru a avea loc coroziunea fierului, trebuie să fie prezente apa şi oxigenul din aer. S-a constatat că fierul perfect uscat rugineşte la temperatură obişnuită. Coroziunea fierului este accelerată dacă în apă sunt prezenţi acizi sau săruri. Reacţiile care au loc la formarea ruginii sunt:

La anod (-) $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

La catod (+) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ sau $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

$2Fe(OH)_2 + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$ sau $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (rugina)

În funcţie de culoare se disting trei tipuri de rugină:

a) *rugina albă*, $Fe(OH)_2$, se formează după reacţia:

$$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

Acest tip de rugină se observă foarte rar, deoarece prin oxidare trece rapid în rugină brună.

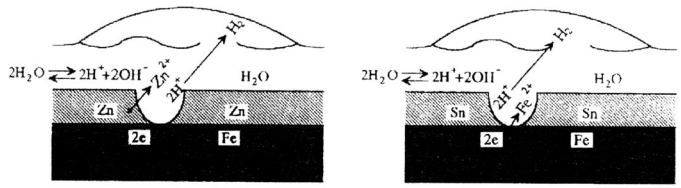
b) *rugina brună* se formează în reacţia:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4FeO{\cdot}OH + 2\ H_2O$$

c) *rugina neagră* este formată din oxid feros şi feric (FeO, Fe_2O_3), denumită şi *magnetită*, fiind considerată forma cea mai stabilă a oxidului de fier. Ea formează pe suprafaţa metalului un strat protector, cu structură omogenă şi aderent. Rezultă prin reacţia:

$$2FeO{\cdot}\ OH + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$

Un alt exemplu de coroziune electrochimică este atunci când *un obiect metalic este acoperit defectuos cu un strat protector de alt metal.* De exemplu, coroziunea fierului în cazul acoperirii sale cu un strat de zinc (strat protector activ) sau cu un strat de staniu (strat protector mai puţin activ decât metalul protejat). În primul caz, prin distrugerea stratului protector, fierul se va coroda, deoarece nu mai este protejat de zinc (tabla galvanizată), iar în al doilea caz se păstrează stratul protector, dar se distruge metalul protejat; coroziunea fierului în acest caz este mai intensă decât atunci când fierul nu este acoperit cu staniu (Fig. 8.3.).



a) b)

Fig. 8.3. Coroziunea fierului în cazul acoperirii defectuoase:
a) cu zinc, b) cu staniu

Factorii care influențează coroziunea electrochimică sunt foarte mulți și de natură diferită. Cei mai importanți sunt prezentați în continuare:

a. Influența structurii și a stării suprafeței metalului. În general, un metal sau aliaj rezistă cu atât mai bine la coroziune cu cât este mai pur, mai omogen ca structură și cu cât are o suprafață mai îngrijit prelucrată. Suprafețele sablate sau șlefuite cu materiale abrazive, având suprafețele erodate se distrug cu o viteză de câteva ori mai mare decât cele finisate prin șlefuire fină sau prin lustruire.

Dintre diversele tipuri de aliaje, cele mai stabile sunt acelea care au structură chimică omogenă de soluții solide. Cercetându-se comportarea anticorozivă a soluțiilor solide, s-a stabilit o regulă de mare importanță practică, numită *regula limitelor de rezistență chimică* sau regula *n/8*, care se enunță astfel: *dacă unui metal A, care nu rezistă într-un mediu dat, i se adaugă cantități din ce în ce mai mari de metal B, rezistent în mediul respectiv și formează cu metalul A o serie continuă de soluții solide, acțiunea protectoare a componentului B nu se manifestă treptat ci în salturi.*

Acțiunea protectoare a componentului mai nobil B se manifestă când conținutul acestuia se află în proporții de 1/8, 2/8, 3/8,...n/8 (n fiind un număr întreg de la 1 la 7).

Valoarea limitei de stabilitate este în funcție de caracterul mediului dat și de natura componentului rezistent; cu cât mediul este mai agresiv cu atât mai ridicată trebuie să fie limita de stabilitate.

Astfel aliajul Fe-Cr care conține 12,5 procente atomi de crom (prima limită de stabilitate 1/8), rezistă la coroziune în acid azotic la orice concentrație la 20°C, în schimb nu este stabil in acidul azotic care fierbe. Rezistența la coroziune în aceste condiții se realizează brusc când aliajul conține 25 procente atomice (limita a doua de stabilitate 2/8).

Acțiunea protectoare exercitată de metalul mai rezistent din soluția solidă poate fi explicată printr-un *efect de ecranare* (Fig. 8.4.).

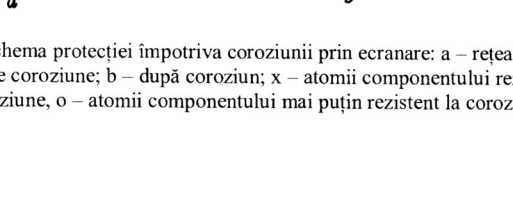


Fig. 8.4. Schema protecției împotriva coroziunii prin ecranare: a – rețeaua aliajului înainte de coroziune; b – după coroziun; x – atomii componentului rezistent la coroziune, o – atomii componentului mai puțin rezistent la coroziune

Se poate considera că după atingerea limitei de stabilitate, aliajul se corodează în primele momente ale contactului cu electrolitul, prin trecerea în soluție a metalului mai puțin nobil. Ca urmare, suprafața aliajului rămâne acoperită cu un strat rezistent la coroziune. Acest strat, compus numai din componentul nobil, protejează aliajul împotriva coroziunii dacă distanțele interatomice ale metalului protector sunt mai mici decât diametrul ionilor din mediul agresiv respectiv.

Problema coroziunii aliajelor cu structură eterogenă este mult mai complicată decât aceea a soluțiilor solide.

Comportarea aliajelor care constau din două faze diferite – metalul de bază și un component structural (de exemplu, un compus chimic definit) depinde în primul rând de polaritatea celor doi constituenți.

Dacă metalul de bază funcționează preponderent ca anod și nu prezintă tendința de pasivare, iar componentul structural (incluziunea) joacă rolul de catod, are loc o intensificare a coroziunii în raport cu coroziunea metalului de bază în stare pură. Exemplu este coroziunea aliajelor de Cu-Al (duraluminiu) care conțin compusul $CuAl_2$ ca incluziune catodică.

b. Influența aciditătii (pH-ului). Rezistența la coroziune în funcție de aciditatea soluției depinde de natura metalelor. În figura 8.5. sunt prezentate diagramele tipice care arată dependența vitezei de coroziune de pH-ul soluției.

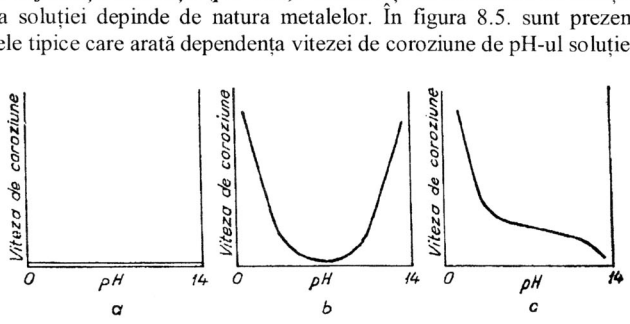


Fig. 8.5. Influența pH-ului asupra vitezei de coroziune a metalelor

În cazul metalelor nobile (Au, Pt etc.) viteza de coroziune este extrem de mică și practic nu depinde de pH-ul soluției (Fig. 8.5. a).

Al doilea tip de diagramă (fig. 8.5. b) se referă la câteva metale de importanță practică, cum ar fi: zincul, aluminiul, staniul și plumbul. Aceste metale se corodează atât în acizi cât și în alcalinii. Alura curbei se explică prin aceea că oxizii acestor metale sunt solubili atât în medii acide cât și în medii alcaline (metale amfotere) formând săruri simple (în acizi) respectiv săruri complexe în alcalinii (aluminați, zincați etc.).

Un număr destul de mare de metale utilizate foarte mult în practica industrială (fierul, nichelul, cuprul, cadmiul, magneziul etc.) se comportă

comform diagramei din figura 8.5. c. Aceste metale formează oxizi solubili în acizi dar insolubili în alcalinii.

c. Influența concentrației oxigenului. Oxigenul dizolvat în soluții poate acționa în mediu neutru în două moduri. Poate avea rol de agent oxidant, care se reduce relativ ușor pe metale, fiind posibilă coroziunea și accelerând-o pe măsura măririi concentrației sale în soluții. Pe de altă parte, o dată cu creșterea concentrației oxigenului se mărește stabilitatea peliculelor protectoare pe suprafața multor metale. La concentrații suficient de mari de oxigen, metalul poate trece în stare pasivă (inactivă), însoțită de scăderea simțitoare a vitezei de coroziune. Deci, oxigenul poate avea, pe de o parte, *rolul de accelerator catodic*, iar pe de altă parte, *rolul de inhibitor anodic*. Din aceste funcțiuni, mai important și mai frecvent este rolul de accelerator al reacției catodice, la concentrații mici și medii de oxigen în mediul neutru.

Un tip de coroziune des întâlnit în practică, în care un rol important îl au variațiile de concentrație ale oxigenului de-a lungul suprafeței metalului, este cunoscut sub denumirea de *coroziunea cu aerare diferențială*. Se constată experimental că fierul în contact cu apa se corodează mai intens în acele porțiuni în care concentrația oxigenului este mai mică (fig. 8.6.).

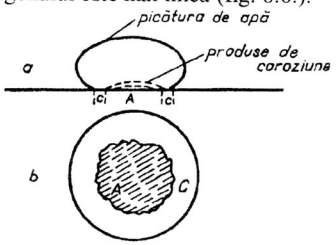


Fig. 8.6. Coroziunea sub picătură datorită funcționării pilelor cu aerație diferențială.

Suprafața unei plăci de fier, de exemplu, sub o picătură de apă se corodează în centrul picăturii și rămâne practic neatacată în vecinătatea perimetrului ei (fig. 8.6. a). Asemenea distribuire a coroziunii sub picătura de lichid se poate explica ușor cu ajutorul pilelor cu aerație diferențială. La porțiunile periferice ale fierului de sub picătură, oxigenul ajunge mult mai ușor decât la porțiunea centrală datorită grosimii neuniforme a picăturii. Din această cauză zona periferică joacă rol de catod (C), iar zona centrală anod (A)(fig. 8.6. b).

Pile cu aerație diferențială apar și în cazul construcțiilor și instalațiilor subterane.

De exemplu: o conductă subterană (fig. 8.7.), care traversează un strat argilos urmat de unul nisipos, se corodează mai puțin în stratul nisipos prin care oxigenul poate difuza mai ușor la suprafața metalului.

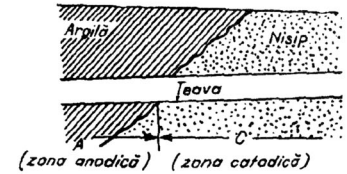


Fig. 8.7. Apariția pilelor cu aerație diferențială la trecerea unei țevi de oțel prin porțiunea de teren aerat diferit (argilă și nisip).

d. Inhibitori și acceleratori de coroziune. Un număr mare de substanțe chimice, unele de natură organică, altele de natură anorganică, prezente în cantități mici sau foarte mici în soluții sau în atmosferă umedă, intervin direct în procesele de coroziune modificându-le viteza.

Substanțele care reduc viteza distrugerii metalului au primit denumirea de *inhibitori de coroziune.* Inhibitorii au largi și importante utilizări în practica combaterii coroziunii.

Alte substanțe, numite *acceleratori de coroziune,* intensifică distrugerea metalelor.

Inhibitorii de natură anorganică se folosesc la combaterea coroziunii în soluții neutre sau aproape neutre. Ei pot fi împărțiți în *inhibitori anodici* și *inhibitori catodici.*

Dintre inhibitorii anodici, mai importanți sunt oxidanții: bicromatul de potasiu, azotatul și azotitul de sodiu. Adaosuri de numai 0,01-0,1 % $K_2Cr_2O_7$ sunt suficiente pentru a reduce intens coroziunea fierului și a aluminiului în apa neutră în absența ionilor activi de Cl^-, Br^-, I^-. Acțiunea acestei categorii de inhibitori este determinată de caracterul lor oxidant.

Alte substanțe anorganice sunt considerate inhibitori anodici, deoarece formează cu ionii metalici trecuți în soluție produși de coroziune insolubili, care se depun pe metale sub forma unor pelicule protectoare, aderente. Pe această cale acționează asupra fierului și a unor metale neferoase soluțiile de NaOH, Na_2CO_3, Na_2HPO_4, Na_2SiO_3 etc.

Din categoria inhibitorilor catodici fac parte în primul rând substanțele reducătoare cum sunt sulfitul de sodiu care consumă oxigenul dizolvat în apă trecând în produși inofensivi din punct de vedere coroziv (Na_2SO_4). Substanțe cum sunt: $Ca(HCO_3)_2$, $ZnSO_4$ și $ZnCl_2$ pot de asemenea acționa ca inhibitori catodici. Acțiunea lor se explică în modul următor: datorită descărcării ionilor de H^+ sau a reducerii oxigenului dizolvat la catod, soluția se alcalinizează ceea ce atrage după sine precipitarea substanțelor sub formă de $CaCO_3$, respectiv $Zn(OH)_2$. Aceste depozite pot proteja metalul într-o anumită măsură împotriva coroziunii.

Inhibitorii de natură organică se folosesc mai ales la combaterea coroziunii în medii acide sau în calitate de inhibitori volatili, dacă au tensiune de vapori suficient de mare. Inhibitorii volatili se folosesc la atenuarea coroziunii în timpul conservării sau transportului de piese şi utilaje industriale în condiţii atmosferice închise.

Majoritatea inhibitorilor organici sunt substanţe macromoleculare, aldehide, amine, compuşi sulfonaţi etc.

Acceleratorii de coroziune sunt mai puţin trataţi in literatura de specialitate. Principalii acceleratori întîlniţi mai frecvent în practică sunt: ionii de halogen şi unii ioni metalici bivalenţi.

e. Influenţa temperaturii. În cazul soluţiilor acide se observă o puternică creştere a vitezei de coroziune cu temperatura.

În unele cazuri creşterea temperaturii poate exercita o acţiune inversă. Aceasta este situaţia coroziunii metalelor cu reducerea cu oxigen. Creşterea temperaturii, pe de o parte, măreşte viteza coroziunii accelerând procesele de descărcare, de difuziune şi convecţii, iar pe de altă parte, micşorează solubilitatea oxigenului în soluţie.

Dacă oxigenul are posibilitatea să se degaje din soluţie la creşterea temperaturii (sistem deschis), se obţine o curbă cu un maxim.

Dacă oxigenul nu poate fi îndepărtat din soluţie (sistem închis) viteza de coroziune creşte proporţional cu temperatura (Fig. 8.8.).

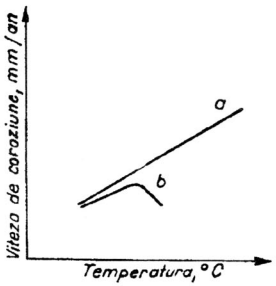


Fig. 8.8. Viteza de coroziune a fierului în apă in funcţie de temperatură:a-sistem deschis;b-sistem închis.

Comportarea la coroziune a diverselor metale în funcţie de temperatură depinde în mare măsură şi de proprietăţile peliculelor. De exemplu comportarea zincului în apă distilată. Astfel, sub 50°C şi peste 95°C viteza de coroziune a atingând un maximum. Această comportare se explică prin aceea că pelicula care se formează între 50 – 95°C posedă slabe proprietăţi protectoare.

Viteza de coroziune a metalelor mai este influenţează şi de o serie de alţi factori cum ar fi: viteza de curgere a soluţiei, timpul, presiunea etc.

8.4. Metode de prevenire și combatere a coroziunii

8.4.1. Alegerea rațională a materialului anticoroziv, a tipului de construcție și a condițiilor de exploatare a utilajului

Metoda principală de combatere a coroziunii de orice natură constă în alegerea rațională a materialului anticoroziv de construcție. Deasemenea tipul de construcție și modul de exploatare al utilajelor influențează în mare măsură atât localizarea coroziunii cât și viteza acesteia.

Alegerea rațională a materialului de construcție este un criteriu de prim ordin de care trebuie să se țină seama încă de la proiectare deoarece, cunoscând condițiile în care trebuie să funcționeze o piesă sau o construcție metalică și agresivitatea mediului, proiectantul trebuie să aleagă materialul cel mai potrivit. În acest sens se pot utiliza materiale metalice sau nemetalice. Materialele nemetalice la rândul lor, după compoziție, pot fi: *anorganice* (betonul, gresia, cuarțul, bazaltul) și *organice* (lemnul, elastomerii, mase plastice). Materialele metalice prezintă avantajul unei rezistențe la o gamă mai largă de medii corozive. Ele se pot utiliza fie ca atare neprelucrate, fie prelucrate mecanic și chimic (alierea, tratamentul termic etc.).

Trebuie știut că în construcțiile metalice trebuie evitate asamblarea a două metale diferite, deoarece în aceste condiții metalul cu potențialul mai electronegativ se corodează intens, funcționând ca anod, iar celalalt metal cu potențialul mai pozitiv se corodează mai lent sau deloc, funcționând ca și catod. Dacă din anumite motive, contactul dintre cele 2 metale nu se poate evita, distrugerea corozivă se poate preveni prin luarea unor măsuri corespunzătoare și anume: folosirea de garnituri nemetalice (mase plastice, cauciuc, ebonită, lăcuirea porțiunilor de contact sau vopsirea) în zona contactului celor două metale.

Materialele nemetalice, pe lângă stabilitatea chimică, trebuie să aibă o bună rezistență mecanică și termică, să fie impermeabile pentru lichide și gaze, să fie ușor de prelucrat și să aibă o greutate volumetrică mică.

Alegerea materialului de construcție trebuie să țină seama de forma și dimensiunile piesei. De exemplu, la ventile, nituri, etc., atacul agentului agresiv fiind concentrat pe suprafețe mici are un efect de corodare mai mare decât pe suprafețe mari, în condiții identice. Din această cauză, materialul din care este confecționat nitul, de exemplu, are un caracter mai electropozitiv față de cel din care este confecționată piesa nituită, procesele care vor avea loc pe suprafața nitului vor fi catodice, cele anodice se vor desfășura pe restul suprafeței (a piesei nituite) mult mai mare, iar densitatea de curent de coroziune este mică.

Alegerea greșită a materialului duce la o uzură prematură a utilajului și la scoaterea lui mai repede din funcțiune.

Alegerea rațională a condițiilor de exploatare a utilajelor industriale. Pentru a prelungi durata de funcționare a pieselor și utilajelor, se impune o cât mai justă alegere a condițiilor tehnologice de exploatare. Pentru aceasta se recomandă menținerea unei stări de lucru uniforme pentru a evita alternările de stări de medii oxidante și reducătoare, acide sau bazice, calde și reci, chiar dacă utilajele sunt confecționate din materiale rezistente la condițiile de lucru respective.

Coroziunea poate fi accelerată și atunci când pe suprafața metalică se repartizează o temperatură neuniformă. Câteva cazuri de repartiție neuniformă a căldurii sunt: stropirea cu lichid coroziv pe o suprafață metalică fierbinte, încălzirea neuniformă a unor vase la flacără directă, cufundarea incompletă a serpentinelor de răcire etc. În toate aceste cazuri măsura principală de protecție constă în schimbarea utilajelor sau a condițiilor de exploatare printr-o repartiție cât mai uniformă a temperaturii, a concentrației sau a aciditătii electrolitului.

Când se folosesc materiale metalice pentru obținerea unor utilaje există posibilitatea îmbunătățirii rezistenței la coroziune prin prelucrare suplimentară, cu scopul reducerii activității electrochimice. De exemplu, tratamentele mecanice și termice asigură o structură mai omogenă și elimină tensiunile interne. Oțelul devine insensibil la coroziune intercristalină dacă după sudare și deformare este reîncălzit la 1000-1150 °C și răcit brusc. După acest tratament oțelul prezintă o singură fază cu structură cubică care îi conferă o rezistență mare la coroziune electrochimică. Prin laminare, presare sau forjare metalele dobândesc o structură aparte care le dă o mare rezistență la coroziune.

8.4.2. Aplicarea depunerilor și peliculelor protectoare

Efectul acoperirilor de protecție se bazează pe principiul izolării complete a metalului de mediul agresiv sau pe încetinirea vitezei de coroziune a mediului coroziv asupra metalului. La depunerea unei pelicule anticorozive se ține seama atât de natura mediului coroziv, cât și de particularitățile funcționale ale piesei care trebuie protejată.

Din punct de vedere al compoziției, acoperirile protectoare se pot clasifica în:

- *acoperiri metalice;*
- *acoperiri pe bază de compuși anorganici;*
- *acoperiri pe bază de compuși organici.*

Stratul protector trebuie să îndeplinească următoarele condiții: *să fie continuu, compact, aderent, neporos, să fie stabil din punct de vedere chimic în condițiile în care lucrează piesa, să fie rezistent din punct de vedere mecanic.*

Pregătirea suprafețelor în scopul protecției anticorozive. Prelucrarea mecanică constă în îndepărtarea de pe suprafețele metalice a oxizilor și

impurităților. Aceasta se realizează prin mai multe operații succesive, în funcție de gradul de impurificare al suprafeței și de cât de fină trebuie să fie suprafața.

Rectificarea constă în îndepărtarea impurităților cu materiale abrazive, în același timp asigură și o bună rugozitate a suprafeței prelucrate. Pentru rectificare se folosesc perii din sârmă de oțel, discuri abrazive, discuri din pânză sau hârtie acoperite cu materiale abrazive, etc.

Sablarea se realizează prin proiectarea unui jet de nisip uscat, de granulație 1,5-2 mm sau de alice de fontă ori corindon pe suprafața cu impurități, cu ajutorul unui curent de aer comprimat sau de apă. Sablarea nu se recomandă pentru piesele a căror suprafețe urmează să fie acoperite cu un strat decorativ sau pentru cele la care sunt necesare dimensiuni precise.

Suprafețele acoperite cu vopsele vechi, grăsimi, țunder sau oxizi, se curăță termic cu flacără oxiacetilenică, reziduurile rămase pe suprafață se îndepărtează cu perii de sârmă și un curent de aer comprimat.

Lustruirea este finisarea suprafeței metalice prin eliminarea microneregularităților. Se folosesc pulberi abrazive foarte fine îmbibate cu paste de lustruit și aplicate pe discuri de pâslă, acționate electric de aparate portabile cu cablu flexibil.

Degresarea este operația de îndepărtare a petelor de grăsime de pe suprafața pieselor prin dizolvare, emulsionare sau saponificare. Se folosesc solvenți organici inflamabili (petrol, benzină, toluen, benzen, white-spirit, etc.) sau neinflamabile (tetraclorura de carbon, tricloretilena, dicloretan, etc.) precum și cu alcalii la temperaturi de 60-90°C prin imersie în băi staționare sau stropire cu jet.

Degresarea se poate face și electrochimic, legând piesa la anod, la catod sau combinat (anod-catod). Această degresare electrochimică este mai bună și mai rapidă, dar trebuie executată rațional, existând pericolul fragilizării cu hidrogen, atunci când degresarea se face catodic.

Mai nou se folosește degresarea cu ultrasunete, foarte bună pentru piesele cu o geometrie mai complicată sau cu dimensiuni mici. Metoda este foarte scumpă, în schimb este rapidă.

Decaparea are rolul de a îndepărta stratul superficial de oxid format la degresare sau în timpul depozitării piesei. Se realizează în soluții acide diluate sau în prezența inhibitorilor de coroziune. Alte piese, cum sunt cele de aluminiu sau aliaje de aluminiu, se decapează în soluții alcaline.

Decaparea se realizează chimic sau electrochimic. După decapare este necesară o spălare și chiar o neutralizare prin imersie în soluții alcaline respectiv acide diluate, urmată de o spălare atentă pentru a elimina substanțele agresive rămase în urma imersiei.

Lustruirea electrochimică se face atunci când se cere luciu și suprafață netedă. Aceste acoperiri se fac cu scop decorativ, în special la piese din oțel inoxidabil și cele cu configurație complexă, la care lustruirea mecanică nu

asigură un luciu uniform. Operația de lustruire se face după degresare și decapare. Se introduce în baia de lustruire în calitate de anod, iar catodul este confecționat din plumb, oțel inoxidabil sau cupru, în funcție de natura electrolitului folosit. După lustruire piesa se spală și se usucă.

Acoperiri metalice. Acoperirile metalice pot fi clasificate în următoarele categorii:

- acoperiri pentru protecție anticorozivă;
- acoperiri decorativ protectoare;
- acoperiri cu destinație specială (plumbuirea pentru îmbunătățirea proprietăților de antifricțiune, argintarea pentru mărirea conductibilității electrice, etc).

Metalul de acoperire și cel de bază formează împreună cu mediul agresiv un element galvanic, care poate să ducă la corodarea unuia din ele (cel care funcționează ca anod). În cazul în care potențialul metalului de acoperire este mai electronegativ acoperirea este anodică, atacul preferențial se exercită asupra metalului acoperirii, metalul de bază devine catod și va fi protejat. Acoperiri anodice sunt: zinc sau cadmiu pe oțel, staniu pe cupru sau aluminiu pe aliajele de aluminiu-cupru.

În cazul în care potențialul metalului de acoperire este mai electropozitiv acoperirea este catodică, iar atacul se va exercita asupra metalului de bază (anod), dizolvându-l. Produsele de coroziune vor produce umflarea si exfolierea acoperirii în dreptul porilor. La acoperirile catodice trebuie ținut cont de porozitatea acoperirilor, în general se mărește grosimea stratului protector sau se folosesc straturi combinate (cupru-nichel-crom), practic lipsite de pori. Exemple de astfel de acoperiri catodice sunt straturile de nichel, cupru și crom depuse pe oțel.

Placarea este fixarea uneia sau mai multor plăci (foi) din metalul de acoperire pe metalul de bază prin presare, laminare, lipire, sudare, realizate la rece sau cald. Fixarea se face prin difuzia atomilor straturilor superficiale între ele, sub acțiunea simultană a presiunii și temperaturii.

Această metodă se utilizează pentru protecția reactoarelor, cazanelor, vaselor de presiune, schimbătoarelor de căldură și rezervoarelor de depozitare.

Placarea cu cupru și alamă se realizează prin lipire și laminare, iar placarea cu aur prin presare sau laminare la cald.

Metalele placate pot fi prelucrate ca și materialul de bază. Stratul depus prin placare nu are pori, asigură o bună protecție. Un dezavantaj al protecției este că părțile frontale ale pieselor sunt supuse unei coroziuni intense, contactul între cele două metale sunt în contact cu mediul corosiv. Se recomandă să se izoleze aceste zone expuse coroziunii prin găsirea unor soluții constructive care să elimine posibilitățile de contact între piesă și mediul corosiv.

Cufundarea la cald constă în scufundarea piesei metalice în baia de metal topit, rezistent la coroziune. Pe suprafața piesei metalice se va forma un

strat de acoperire format din metalul topit care la rece se solidifică rezultând un strat compact şi aderent. Acest procedeu se aplică la acoperirea suprafeţelor cu metale uşor fuzibile: plumb, zinc, staniu, aluminiu care se depun în special pe oţel carbon.

Stratul depus prezintă dezavantajul neuniformităţii suprafeţei, grosimea stratului depus este diferită, mai subţire la partea superioară şi mai groasă la cea inferioară datorită prelingerii metalului topit sub influenţa gravitaţiei până se solidifică. Metoda se aplică la tuburi, ţevi sau la piese cu sudură interioară. Metoda are dezavantajul că nu poate fi aplicată la piesele cu voluminoase, presupune un consum mare de metal, cuve voluminoase şi un mare consum de energie necesară topirii si menţinerii în stare topită a metalului depus.

Metalizarea (acoperirea prin pulverizare) constă în stropirea piesei sau a suprafeţei unui metal cu un curent de particule foarte fine realizate prin dispersarea unui metal topit ce poate fi: Al, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu, Ni, şi unele aliaje cum este bronzul, cu ajutorul aerului comprimat. Metalizarea se aplică la refacerea suprafeţelor uzate ale pieselor precum si la acoperirea rezervoarelor sau a maşinilor mari, nu este aplicat la acoperirea părţilor din interiorul unor piese. La depunerea unui strat protector prin metalizare trebuie ţinut cont de distanţa la care se află piesa faţă de orificiul prin care iese jetul de metal topit, asfel încât pe parcursul traseului până întâlneşte suprafaţa piesei, picăturile de metal topit să nu se solidifice.

Dezavantajul metodei constă în consumul mare de metal (40 % pierderi), rezistenţa mecanică redusă la tracţiune şi încovoiere, suprafaţa neuniformă.

Acoperirea prin difuziune se realizează prin aducerea pieselor de oţel special, în contact cu pulberea sau vaporii unui metal la temperaturi ridicate. Metoda se bazează pe difuziunea metalului de acoperire în adancimea piesei de oţel, cu formarea unui strat de aliaj la suprafaţă.

Acoperirea prin depunere electrolitică este metoda cel mai mult utilizată pentru depunerea unor straturi metalice pe suprafaţa unei piese metalice în scopul protejării faţă de agenţii corozivi. Ea constă în depunerea peliculei metalice prin electroliza unei soluţii care conţine ionul metalului care vrem să-l depunem electrolitic. Metoda se utilizează la depunerea a cel puţin 33 metale sau aliaje diferite pentru acoperiri cu pelicule care asigură protecţia anticorozivă. Calitatea depunerii depinde de gradul de pregătire a suprafeţei piesei pe care se depune pelicula metalică prin electroliză, de compoziţia băii, adică a electrolitului, de natura electrozilor, de densitatea medie a curentului, de temperatură, de agitarea soluţiei, etc.

Piesa de protejat se leagă la catodul unei surse de curent continuu, anodul se poate confecţiona din metalul care se depune la catod, de exemplu în cazul cuprării, nichelării, zincării sau din metale neacatabile: plumb, platină sau grafit în cazul cromărilor.

Baia de electroliză are în compoziție: sarea metalului care se depune electrolitic de o concentrație bine stabilită, substanțe cu rol de tampon (mențin constantă aciditatea soluției), diverse substanțe organice si anorganice cu scopul obținerii unei suprafețe lucioase, compacte (lipsite de pori) și aderente.

Peliculele metalice obținute prin electroliză aderă bine pe suprafața pieselor metalice, metalul depus este pur și uniform ca grosime.

Nichelarea constă în formarea unui strat lucios, rezistent la acțiunea alcaliilor, a soluțiilor de săruri și acizi organici slabi, la coroziunea atmosferică.

Stanarea se realizează pentru protejarea aparaturii chimice, care vine în contact cu atmosfera umedă, cu soluții acide, cu compuși cu sulf, etc.

Cadmierea se aplică pentru protejarea suprafețelor metalice care vin în contact cu cloruri și gaze industriale.

Zincarea este o peliculă depusă electrolitic și protejează oțelurile în contact cu aerul umed, cu o atmosferă poluată cu gaze de ardere sau cu produsele petroliere.

La acoperirile cu straturi protectoare de zinc și cadmiu, după depunere se face o pasivare prin cufundarea piesei în soluții de acid cromic.

Cromarea constă în aplicarea unui strat de crom, prin electroliza, pe suprafețe metalice în medii acide, alcaline oxidante sau compuși cu sulf. Aceste depuneri sunt aderente, au rezistență mare la uzură și temperaturi ridicate.

Pelicule de plumb se depun pe suprafețe metalice care vin în contact cu acidul sulfuric de diferite concentrații, cu sulfații, cu sulfurile sau gaze sulfuroase. Deoarece plumbul are duritate mică, stratul de plumb care se depune trebuie să fie mai gros.

În ultimul timp, tot electrochimic, se depun aliaje binare sau ternare.

Acoperiri cu pelicule anorganice. Straturile de compuși anorganici depuse pe suprafețele pieselor metalice (fosfați, cromați, oxizi, email, etc.) se utilizează mult în industrie cu scopul protejării oțelurilor și a altor metale expuse unor medii corozive. Aceste straturi pot avea și aspect decorativ, dându-i piesei respective un aspect plăcut.

Fosfatarea fontei sau oțelurilor slab aliate constă în formarea unei pelicule de fosfat stabil, pe cale chimică sau electrochimică.

Metoda chimică constă în tratarea piesei metalice cu o soluție de fosfați de mangan și fier, la temperatura de 98°C. Reacția simplificată de fosfatare este:

$$3Zn(H_2PO_4)_2 \rightarrow \underbrace{Zn_3(PO_4)_2 + FeHPO_4}_{\text{strat de fosfat}} + 3H_3PO_4 + H_2$$

Peliculele obținute prin fosfatare sunt aderente, rezistente la umezeală și în medii acide, au structură poroasă și sunt absorbante. Datorită porozității și proprietăților absorbante aceste pelicule sunt folosite ca înlocuitor de grund

pentru vopsele. Stratul de fosfat poate să asigure protecția unei piese numai dacă este pasivat într-o soluție de bicromat sau este impregnat la cald cu ulei.

Oxidarea se face prin metode chimice sau electrochimice când pe suprafața metalului se formează pelicule artificiale de oxizi. Metoda se aplică la aliaje feroase și neferoase în special cele de aluminiu și magneziu.

Oxidarea oțelului *(brunarea)* se face prin tratarea suprafețelor piesei la temperatura de 150°C cu amestecuri oxidante formate din hidroxid de sodiu, azotat de sodiu și azotit de sodiu în topitură sau în soluție. Pe suprafața piesei apare un strat de oxid de culoare neagră.

Pe cale electrolitică oxidarea se face legând piesa la polul pozitiv al sursei de curent continuu într-o soluție concentrată de hidroxid de sodiu (300-400 g/l) la temperatura de 80°C. Pelicula de oxid obținută este de calitate mai bună decât cea obținută pe cale chimică.

Oxidarea anodică a aluminiului *(eloxarea)* constă în utilizarea unor soluții de acid sulfuric, anhidridă cromică sau acid oxalic. Piesa de aluminiu este legată la anod, iar la catod se leagă o placă de plumb. Pelicula de oxid care se formează pe piesa din aluminiu este aderentă, elastică și poroasă, iar pentru înlăturarea porozității peliculei, piesa se introduce în apă la 80°C când în pori are loc hidratarea oxidului. Odată cu compactizarea peliculei se poate fixa și un colorant sau inhibitor de coroziune.

Cromatarea se realizează la piese metalice neferoase (zinc, aluminiu, magneziu cadmiu) și constă în tratarea suprafețelor metalice neferoase cu soluții acide de bicromat de potasiu sau cu acid cromic. În urma tratamentului pe suprafața pieselor se formează un strat de cromați micști alcalini și ai metalului din care este făcută piesa. Pelicula de cromați are acțiune pasivantă este neporoasă, aderentă și lucioasă.

Emailarea se face în special la protejarea pieselor de oțel și fontă în contact cu medii agresive. Emailul este o masă sticloasă și se obține prin topirea rocilor naturale cu fondanți. Rolul fondanților este de a scădea temperatura de topire, iar în amestec se mai introduc diferiți oxizi care conferă emailului aderență și culoare.

Emailul este casant, neelastic și cu un coeficient de dilatare termică mult mai mic decât al oțelului. Pentru ca stratul de email depus pe suprafața unei piese metalice să nu se deterioreze, trebuie respectate anumite condiții la formarea compoziției emailului precum și la prelucrarea piesei.

Aderența bună a stratului de email pe suprafața tablelor de oțel se face cu ajutorul emailului de bază *(grund)*, aplicat primul, iar cel de acoperire trebuie să îndeplinească condițiile de stabilitate chimică și rezistență la uzură. Emailul de grund trebuie să fie elastic, trebuie să preia tensiunile datorate variațiilor bruște de temperatură. El conține oxid de cobalt care se descompune parțial, cobaltul se reduce pe suprafața piesei și concomitent se formează o cantitate corespunzătoare de oxid feros care contribuie într-o măsură semnificativă

la aderența acestui email. Concomitent are loc și un atac al suprafeței piesei, provocat de elementele locale fier-cobalt, în urma căruia se obțin cavități, în care emailul se poate ancora mecanic.

Acoperiri cu pelicule organice. Peliculele organice care pot proteja piese metalice sunt: pelicule de polimeri, de elastomeri, de mase bituminoase, de asfalt. Aceste pelicule se obțin prin diferite tehnici: tehnica peliculogenă, căptușire, placare, înfășurare. Aceste pelicule organice, în funcție de compoziția chimică, pot asigura și unele proprietăți speciale ca: izolare termică și electrică, rezistența la abraziune, culoare codificată, calități antiaderente și autolubrifiante.

Eficiența depunerii depinde de calitatea suprafeței iar metoda are o largă răspândire ca metode de protecție în industria chimică, datorită costului scăzut și rapidității aplicării depunerii.

Acoperiri cu materiale peliculogene se realizează cu ajutorul unor soluții (lacuri și vopsele), disperse apoase de polimeri și dispersii neapoase în solvenți unde polimerul nu este solubil.

Peliculele de lac și vopsea rezultă prin procese fizice (evaporarea solventului) sau în urma unor reacții chimice (oxidare și polimerizare). Evaporarea și polimerizarea se face în condiții normale sau la temperatură (când devine mai rapidă). Acoperirea cu dispersii de polimer presupune evaporarea solventului după care urmează o încălzire la temperatura de topire a polimerului, când polimerul se sinterizează rezultând o peliculă aderentă și uniformă.

Printr-o singură operație de acoperire se obține un strat cu grosimea de 25-30μm, iar pentru pelicule mai groase se pot aplica straturi multiple. Acoperirile cu aspect plăcut și eficiente se realizează pe suprafețele grunduite și chituite.

Aplicarea straturilor de lac sau vopsea se face prin:

- *vopsire cu pensula* pe suprafețe de orice formă și prezintă avantajul că este un procedeu simplu și universal, dar este puțin productiv.

- *acoperirea prin imersiune*, procedeu simplu, productiv, dar se aplică numai la piese cu volum mic. Procedeul constă în cufundarea piesei pe care se aplică pelicula protectoare intr-o cuvă în care se află vopseaua.

- *acoperirea prin pulverizare* se face cu ajutorul unui pistol care pulverizează dispersia apoasă sau neapoasă de material peliculogen în particule foarte fine pe suprafața piesei. Metoda este productivă și se aplică și la vopsirea cu dispersii în solvenți volatili.

- *vopsire cu aiutorul valțului* se aplică la table sau benzi metalice după care se formează piesa cu profilul dorit.

- *acoperirea prin electroforeză* se bazează pe migrarea particulelor de polimer în suspensie sub influența unei tensiuni de curent continuu joase, urmată de depunerea particulelor pe suprafața piesei metalice legată la anod.

Metoda este economică, particulele se depun numai pe suprafețe conducătoare, metoda este selectivă. Stratul depus este uniform chiar în cazul pieselor de formă complicată.

Acoperiri prin căptușire și placare cu materiale plastice, elastomeri și mase bituminoase se face cu unul sau mai multe straturi de același tip sau din materiale diferite. Căptușelile mixte se fac în cazurile când piesa (utilajul) este puternic solicitat mecanic sau folosit la temperaturi ridicate. În general, la alegerea straturilor intermediare și exterioare, în cazul protecției cu straturi combinate, trebuie să se țină cont de agresivitatea mediului chimic și de regimul de exploatare (temperatură, presiune, solicitări mecanice).

Captușiri cu materiale plastice se realizează cu folii sau plăci aplicate pe suprafața pieselor metalice prin încleierea cu adeziv care se întărește la cald sau rece. De regulă se căptușesc piesele din oțel, fontă sau din metale neferoase. Materialul plastic folosit este: policlorura de vinil, poliester clorurat, copolimer acrilonitril-butadiena-stiren, poliizobutilena, polietilena, polipropilena, rășini siliconice, rășini fenolice, teflon,etc.

Pentru eficacitatea acestor căptușiri, suprafețele metalice trebuie curățate de impurități, de rugină, iar unghiurile ascuțite și cusăturile prin sudură trebuie pilite și curățate pentru evitarea deteriorării mecanice a piesei.

Captușirea cu materiale plastice armate asigură rezistență chimică foarte bună în prezența mediilor puternic agresive atât chimic cât și electrochimic. Aderența este foarte bună, se îmbunătățesc proprietățile mecanice, termice, iar etanșeitatea este perfectă. Căptușirea se realizează cu rășini poliesterice, epoxidice, fenolice sau cu policlorura de vinil armat cu fibre de sticlă.

Modul de căptușire constă în aplicarea unui strat de rășină care conține catalizatorul de întărire, pe suprafața piesei sablate, degresate și grunduite. Se aplică materialul de armare, apoi se efectuează impregnarea cu rășina prin aplicare cu pensula, stropire sau rolare, temperatura este de 18-20°C.

Cauciucarea suprafețelor mecanice se folosește la protejarea utilajului chimic și constă în acoperirea pieselor metalice cu folii de cauciuc nevulcanizat, de cauciuc vulcanizat sau de ebonită.

Acoperirea cu ebonită se face la aparate chimice care funcționează la temperatură constantă în medii agresive și care nu prezintă deformații, iar cauciucarea, datorită elasticității, se folosește la căptușirea aparatelor supuse trepidațiilor, șocului mecanic și termic, în mediu agresiv.

Metalele indicate pentru cauciucare sunt: oțelul, fonta, staniul, zincul, cromul. Piesele din oțel și fontă turnate nu se pot proteja prin această metodă deoarece au multe porozități pe suprafața lor și duc la umflături sau exfolieri datorită degajării în timpul vulcanizării a gazelor incluse la turnare (mai ales oxigen). Cele mai indicate pentru protecția prin cauciucare sunt îmbinările prin sudură, îmbinările prin nituire întâmpină dificultăți de acoperire, la vulcanizare se formează ocluziuni de aer în dreptul niturilor iar în timpul

exploatării, capetele de nituri fiind un obstacol în calea lichidului, se erodează mult mai uşor, dezgolind suprafaţa metalică.

Căptuşirea cu compoziţii de bitum cunoscute sub numele de masticuri de bitum se aplică la protejarea recipienţilor metalici. Pentru a rezista şi la temperaturi mai ridicate, compoziţiile bituminoase sunt modificate cu răşini sintetice (răşini fenolice). Tehnologia de aplicare este simplă, masticul de bitum topit se aplică prin turnare pe suprafaţa metalică curăţată şi grunduită.

8.4.3. Prelucrarea mediului corosiv

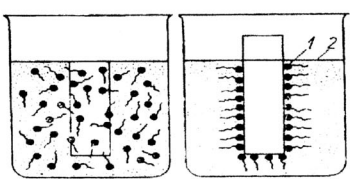
Influenţa inhibitorilor de coroziune. S-a observat că un număr destul de mare de substanţe chimice de natură anorganică sau de natură organică,adăugate în cantităţi mici sau foarte mici în soluţii de electroliţi sau în atmosfera umedă, au însuşirea de a interveni în procesele de coroziune, modificându-le viteza.

Luând drept criteriu de clasificare natura lor chimică, deosebim inhibitori de natură anorganică şi inhibitori de natură organică.

Inhibitorii anorganici se folosesc la combaterea coroziunii în soluţii aproape neutre. Ei sunt de 2 feluri: inhibitori anodici si inhibitori catodici. La baza acestei clasificări stă drept criteriu, felul în care aceştia acţionează din punct de vedere electrochimic. Aşa cum se ştie, de la mecanismul coroziunii electrochimice, procesul anodic de coroziune este dat de trecerea metalului în soluţie sub forma de ioni (oxidarea lui).

$$Me \rightarrow Me^{+} + e^{-}$$

Rolul inhibitorilor anodici este tocmai de a micşora sau opri complet acest proces, formând pe suprafeţele anodice pelicule protectoare, puţin solubile (Fig. 8.9.).



a. b.

Fig. 8.9. Modul de acţiune al unui inhibitor de coroziune:
a. mediu coroziv cu inhibitori de coroziune;
b. adsorbţia moleculeleor inhibitorului pe suprafaţa metalului;
1- grupare cu afinitate faţă de suprafaţa metalică;
2- radical molecular hidrofob.

Deci inhibitorii sunt compuşi solubili, anionii lor formează cu ionii metalului care au trecut în soluţie, un compus greu solubil care protejează metalul.

Prin urmare, inhibitorii anodici polarizează anodul. Pentru a juca un rol eficace, se impune ca produsul chimic format (pelicula anticorosiva) să fie aderentă şi să oprească trecerea ionilor metalici în soluţie. Dintre inhibitorii anodici mai importanţi menţionăm o serie de compuşi chimici cu acţiune oxidantă ca: $K_2Cr_2O_7$, $NaNO_2$ şi $NaNO_3$.

Adaosuri de numai 0,1 - 0,01% de bicarbonat de potasiu sunt suficiente pentru a reduce simţitor coroziunea fierului şi a aluminiului în apa neutră, dar în absenţa ionilor de hidrogen.

Dintre alte substanţe anorganice cu rol de inhibitori anodici sunt soluţiile de NaOH, Na_2CO_3, Na_2HPO_4 şi SiO_3Na_2.

Ei acţionează în special asupra fierului şi a unor metale neferoase, formând cu ionii acestora trecuţi în soluţie, produşi de coroziune insolubili.

Inhibitori catodici, sunt în primul rând substanţe reducătoare, cum ar fi, sulfitul de sodiu, bicarbonatul de calciu, sulfatul de zinc şi clorura de zinc. Acţiunea acestor inhibitori se poate explica astfel: descărcarea ionilor de H^+ ca şi reducerea oxigenului dizolvat la catod, face ca soluţia să se alcalinizeze, fapt ce atrage dupa sine apariţia precipitatelor de carbonat de calciu şi hidroxid de zinc. Aceste precipitate au rolul de a proteja catodul împotriva coroziunii.

Inhibitori organici sunt folosiţi şi în combaterea coroziunii în medii acide. Majoritatea dintre ei sunt fie compuşi macromoleculari, fie compuşi din clasa aldehidelor, a aminelor sau a derivaţilor sulfonici. Dintre aceştia amintim: aminotiazolul, hidrazina, tioureea, tiocianatul de benzil, benzoatul de sodiu precum şi inhibitorii organici volatili a căror eficacitate creşte cu temperatura. Dintre inhibitorii volatili, literatura de specialitate menţionează o serie de benzoaţi organici cum ar fi benzoaţii de amilamină, izopropilamină, naftilamină etc., precum şi o serie de nitriliorganici, cum ar fi: nitrilul de diizopropilamină şi de diizobutilamină, aminoacizii, derivaţi de tiouree, acizi sulfonici superiori, mercaptani, amine alifatice, etc.

În general inhibitorii volatili sunt folosiţi la ambalarea motoarelor şi maşinilor, în scopul pătrunderii lor şi în părţile greu accesibile ale maşinilor sau motoarelor. Uneori se impregnează materialul cu care se face ambalarea. Inhibitorii volatili fiind substanţe polare, prin sublimare ei se absorb pe suprafaţa metalică sub forma unei pături moleculare şi, în cele din urma pasivează această suprafaţă. S-a observat că inhibitorii volatili sunt sensibili la acizi, de aceea la folosirea lor trebuie să se ţină seama de aciditatea, alcalinitatea, temperatura şi presiunea mediului.

Inhibitori de adsorbţie sunt o categorie de inhibitori de natură organică alcatuiţi, dintr-o grupare polară, care se fixează pe suprafaţa metalului şi un rest hidrocarbonat, care este îndreptat spre mediul corosiv ce izolează suprafaţa

metalului impiedicând coroziunea. Aceşti inhibitori pot să frâneze atât procesele anodice cât şi pe cele catodice.

Una din însuşirile inhibitorilor organici de absorbţie este aceea de a fi solubili în mediul coroziv şi a avea o stabilitate chimică mare faţă de acest mediu.

De multe ori coroziunea metalelor poate fi micşorată prin atenuarea acţiunii agenţilor corozivi şi anume: îndepărtarea componenţilor din mediul cu care vine în contact metalul. Acest lucru se poate realiza prin dezaerare, dezoxigenare sau adăugarea de inhibitori (tratarea mediului). Astfel, apa poate fi dezaerată prin pulverizare în aparate închise la presiune joasă. O dezaerare mai avansată se poate realiza la cald. Aceste metode conduc la micşorarea solubilităţii şi a presiunii parţiale a gazelor dizolvate în apă (O_2 şi CO_2) cu temperatura.

Dezoxigenarea este o operaţie prin care oxigenul este legat pe cale chimică. Una din aceste metode, care se aplică în special apelor din generatoarele de vapori aflate la presiune joasă sau medie, este *dezoxigenarea cu sulf* conform reacţiei:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$$

Sulfatul de sodiu rezultat din reacţie nu are însuşiri corozive.

Un procedeu cu bune rezultate aplicat în centralele de termoficare este cel cu hidratul de hidrazină ($H_2N\text{-}NH_2 \cdot H_2O$).

Hidrazina la incălzire se oxidează uşor la azot elementar şi apă, conform reacţiei:

$$H_2N\text{-}NH_2 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Un avantaj al acestei metode este acela că reacţia de legare a oxigenului se face fără consum de reactivi şi nu duce la formarea de produşi solizi.

O metodă considerată mai economică este si *dezoxigenarea cu strujitură de fier*. Metoda se aplică numai după o prealabilă dezaerare şi constă în legarea oxigenului din apă, conform reactiei:

$$3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$$

Dezoxigenarea pe această cale nu se poate aplica apelor dure sau alcaline.

8.4.4. Aplicarea metodelor electrochimice de protecţie

În prezent, se realizează economii însemnate prin aplicarea metodelor electrochimice de protecţie a fierului şi a aliajelor de fier în diverse ramuri industriale. Metodele electrochimice de protecţie sunt de două feluri: *catodice şi anodice.*

1. Protecție catodică se bazează pe polarizarea catodică a aparatelor și instalațiilor supuse protejării. Poate fi realizată fie prin metoda anozilor protectori (anozi sacrificați) fie prin metoda curentului exterior.

a) protecția catodică cu anozi protectori constă în legarea la construcția metalică de protejat a unui număr de plăci (Fig. 8.10.) sau bare (Fig. 8.11.) metalice cu un caracter mai electronegativ decât metalul din care este făcută construcția. În acest sistem metalul mai electronegativ joacă rolul de anod (se dizolvă), iar construcția metalică devine catod (nu se corodează). Metalele care se folosesc de obicei ca anod protector sunt: magneziul, zincul și aluminiul aliat cu magneziul.

Acest fel de protecție se aplică pentru combaterea coroziunii părții cufundate în apă a vaselor maritime precum și a conductelor și cablurilor subterane.

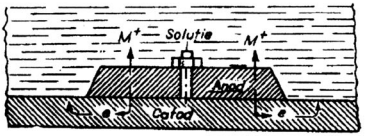


Fig 8.10. Schema protecției catodice cu anozi protectori sub formă de plăci.

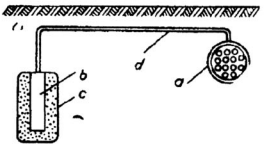


Fig 8.11. Schema instalației de protecție catodică a unui cablu subteran folosind anozi protectori:a- cablu de protejat; b- anod protector; c-umplutură de săruri; d- conductor de legătură izolat

În multe cazuri, rezistența electrică la trecerea curentului între anod și mediul înconjurător (mai ales în sol) crește în timp atât în cazul anozilor de zinc cât și a celor de aluminiu (Fig. 8.11.). În aceste condiții, curentul furnizat de sistem scade și odată cu aceasta se micșorează și acțiunea de protecție catodică. Această creștere a rezistenței electrice se explică prin formarea pe suprafața anodului a unui strat aderent din produsele de coroziune care posedă conductibilitate electrică foarte scăzută. Pentru a putea fi utilizați în mod satisfăcător, anozii se înconjoară cu un material de umplutură.

Protecția cu anozi poate fi aplicată numai solurilor cu rezistivitate mai mică de 3000 Ωcm.

b) *protecția catodică care folosește curent exterior* constă în legarea construcției metalice la polul negativ al unei surse de curent continuu transformând-o în catod, iar ca anod se folosește cel mai des oțelul. Alte materiale pentru anozi sunt: aluminiul, cuprul, zincul, cărbunele și grafitul.

Acest fel de protecție se aplică mai ales pentru protecția conductelor și cablurilor subterane (Fig. 8.12.) precum și a rezervoarelor și a altor construcții metalice îngropate în pământ.

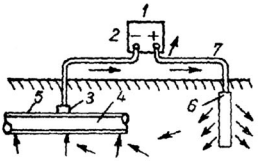


Fig. 8.12. Schema instalației de protecție catodică care folosește curent exterior

Dificultățile care apar la aplicarea acestei metode în industria chimică se datoresc construcției complicate a aparaturii și conductivității electrice ridicate a mediilor corozive, ceea ce necesită consumuri mari de energie electrică.

În prezent, protecția catodică se aplică cu succes în cazul aparatelor de construcție nu prea complicate (schimbătoarele de căldură, condensatoarele etc.) în medii cu agresivitate medie.

2. Protecția anodică se realizează prin legarea aparatelor de protejat la polul pozitiv al unei surse de curent continuu. Metoda se poate aplica numai acelor metale care în mediul respectiv se pasivizează ușor sub acțiunea curentului anodic.

Protecția anodică, spre deosebire de protecția catodică, prezintă. mare dificultate privind fixarea densității de curent pentru o protecție sigură și eficace. Dacă densitatea curentului anodic este prea mare, metalul aparatului poate trece din stare pasivă în stare activă și în acest caz coroziunea este mai intensă decât în lipsa curentului de protecție. Pe de altă parte, densitățile anodice prea mici sunt insuficiente pentru a asigura pasivarea metalului.

9. COMPUŞI MACROMOLECULARI

În ultimii ani, o problemă de mare interes pentru specialişti o reprezintă folosirea materialelor plastice ca înlocuitori ai materialelor tradiţionale. Materialele plastice au proprietăţi fizico-mecanice şi prelucrabilitate bună, stabilitate chimică deosebită, neinflamabilitate, greutate specifică redusă. Ele au în general o structură amorfă şi se obţin din participarea mai multor constituenţi, din care componentul principal este *răşina,* substanţă organică cu masă moleculară mare ($\overline{M} = 10^6 - 10^8$) numită *substanţă macromoleculară.*

Substanţele macromoleculare sunt alcătuite din grupări identice de atomi, care în moleculă se repetă într-un număr variabil, în funcţie de natura substanţelor. O astfel de grupare se numeşte *verigă elementară, unitate structurală sau monomer. Unităţile structurale* sunt legate între ele prin legături covalente şi conţin grupări funcţionale reactive. Funcţionalitatea unei molecule este determinată de prezenţa dublelor sau triplelor legături, a atomilor de hidrogen mobili sau a grupărilor difuncţionale.

Exemple de *grupări reactive* pe tipuri de reacţii: în reacţiile de polimerizare: *dubla legătură* din alchene ($CH_2 = CH_2$, $CH_2 = CH - R$); *tripla legătură* ($CH \equiv CH$); *dublele legături conjugate* ($CH_2{=}CH{-}CH = CH_2$) şi $H_2C = C = CH_2$; în reacţiile de policondensare: *grupări hidroxil* ($HO-(CH_2)_n-OH$), *grupări carboxil* ($HOOC-(CH_2)_n-COOH$) *grupări amino* ($H_2N-(CH_2)_n-NH_2$), s.a.

Un compus macromolecular se reprezintă schematic :

$$-(A)_n-$$

unde: A = unitatea structurală; n = numărul unităţilor structurale care se repetă.

Compuşii macromoleculari în care se repetă un singur tip de unitate structurală se numesc *homopolimeri*:

$$nA \rightarrow -(A)_n-$$

Compuşii macromoleculari în care se repetă două sau mai multe unităţi structurale se numesc *copolimeri*:

$$nxA + nyB \rightarrow -[(A)_x-(B)_y]_n-$$

9.1. Clasificarea compuşilor macromoleculari

Proprietăţile compuşilor macromoleculari sunt o consecinţă a compoziţiei, structurii şi mărimii macromoleculei. Compuşii macromoleculari se clasifică după mai multe criterii.

a) *După natura chimică:*

– *polimeri cu carbocatenă*, în care catena de bază este formată din lanțuri de atomi de carbon;

– *polimeri cu heterocatenă*, în care catena de bază este formată din atomi de carbon și atomi ai elementelor organogene (H, O, N etc.).

b) *După reacția chimică de obținere*:

– *compuși de polimerizare și copolimerizare* (polietena, polistirenul, policlorura de vinil, cauciucuri sintetice etc.) obținuți prin reacții de polimerizare:

$$nA \rightarrow (A)_n \qquad \text{sau} \qquad nA + nB \rightarrow -[A-B]_n$$

unde *n* reprezintă gradul de polimerizare.

Exemple:

– polimerizarea butadienei:

$$nCH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow -(CH_2-CH=CH-CH_2)_n-$$

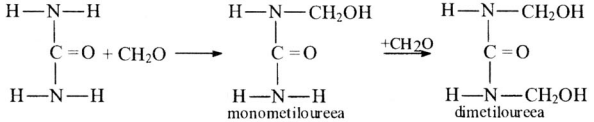
– copolimerizarea butadienei cu stirenul:

$$nxH_2C=CH-CH=CH_2 + nyCH=CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [(CH_2-CH=CH-CH_2)_x-(CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{CH}-)_y]_n$$

– *compuși de policondensare* (aminoplaste, fenoplaste, poliamide, policarbonați etc.) obținuți prin reacții de policondensare.

De exemplu, aminoplastele, obținute prin policondensarea ureei cu formaldehidă :



– *compuși de poliadiție* (poliuretani, rășini epoxidice) obținuți prin poliadiție: procesul de obținere a macromoleculelor prin legarea unor componenți bi- sau poli-funcționali, fără eliminare de molecule mici (produși secundari). Procesul decurge uneori la rece și fără catalizator, iar mecanismul de reacție este deosebit de al polimerizării și de al policondensării. Se obțin structuri liniare în cazul reactanților bifuncționali și spațiale în cazul celor polifuncționali.

c) *După comportarea la încălzire*:

– *termoplaste*, substanțe care se pot modifica reversibil sub influența căldurii și anume: la încălzire se înmoaie, iar la răcire se întăresc.

– *termoreactive*, substanțe care prin încălzire trec ireversibil în polimeri rigizi.

d) *După structura catenei de bază*:

– *macromolecule filiforme sau liniare* care sunt elastice, termoplastice, prezintă tendința de a se îmbiba și dizolva în solvenți potriviți și se numesc *elastomeri* (Fig. 9.1.a.);
– *macromolecule bidimensionale sau ramificate* care sunt parțial solubile în solvenți și au tendință pronunțată de a se umfla prin pătrunderea solventului între planurile macromoleculelor și care se numesc *plastomeri* (Fig. 9.1.b.);

Unii plastomeri sunt termoplastici, deoarece la încălzire își măresc plasticitatea, iar la răcire revin la starea inițială; alții sunt termoreactivi, deoarece la încălzire devin reactivi, stabilesc legături între planurile macromoleculelor și realizează structuri tridimensionale;
– *macromolecule tridimensionale sau reticulate* care sunt caracterizate prin rezistențe mecanice apreciabile, insolubilitate, caracter termorigid și se descompun termic fără topire (Fig. 9.1.c.).

a. b. c.

Fig.9.1. Macromolecule: a.liniare; b. ramificate; c. reticulate.

e) *După proveniență*:
– *compuși macromoleculari organici naturali* care sunt de natură animală sau vegetală (amidonul, colofoniul, dextrina, proteinele, celuloza, cauciucul, etc.)
– *compuși macromoleculari organici sintetici care* sunt obținuți prin reacții dirijate (ex: polietilena, poliacetatul de vinil, rășina ureoformaldehidică, etc.)

9.2. Obținerea compușilor macromoleculari

Sinteza compușilor macromoleculari se face prin două tipuri de reacții: *polimerizare* și *policondensare*.

Polimerizarea reprezintă reacția de unire a mai multor molecule de monomer fără eliminarea concomitentă a unor produși secundari și fără modificarea compoziției elementare a unității structurale.

Reacția de polimerizare poate decurge prin *mecanism înlănțuit* sau *în trepte*.

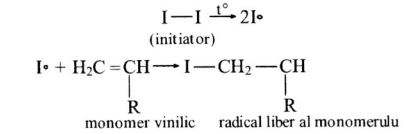
Polimerizarea prin *mecanism înlănțuit* poate decurge *radicalic* sau *ionic* și prezintă următoarele caracteristici:

– are trei etape caracteristice: *inițiere*, *creștere* și *întrerupere* a lanțului de reacție;
– moleculele de monomer participante la reacțiile elementare se unesc prin *legături covalente*;
– reacția este sensibilă la acțiunea *promotorilor* și *inhibitorilor*.

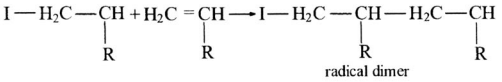
Polimerizarea radicalică este inițiată *fotochimic sau termic* cu ajutorul unor inițiatori, care favorizează formarea radicalilor liberi reactivi.

Polimerizarea radicalică a unui monomer vinilic în prezență de inițiator (I), decurge conform schemei:

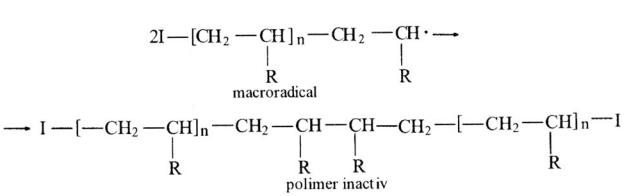
Inițierea:



Propagarea lanțului de reacție:



Întreruperea lanțului, prin efect de perete sau recombinarea radicalilor liberi:



Polimerizarea cationică este catalizată de substanțe cu caracter electrofil (acceptori de electroni) ca de exemplu: HCl, H_2SO_4, $AlCl_3$, $TiCl_4$.

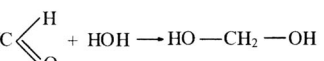
Polimerizarea anionică este catalizată de substanțe cu caracter nucleofil, care conțin electroni neparticipanți (metale, hidruri, amiduri).

Polimerizarea ionică stereospecifică decurge prin mecanism ionic, în prezența unor catalizatori complecși denumiți *catalizatori stereospecifici*, care orientează atacul la dubla legătură a monomerului, astfel încât rezultă polimeri cu structură stereoregulată.

Poliadiția reprezintă reacția de polimerizare în trepte prin migrarea unui atom de hidrogen și adiția treptată a monomerului. Prin poliadiție se formează polimeri cu mase moleculare mici (10^4).

Poliadiția aldehidei formice în prezența urmelor de apă, decurge în modul următor:

– reacția de activare:



– reacții elementare de adiție în trepte:

$HO-CH_2-OH + CH_2O \rightarrow HO-CH_2-O-CH_2-OH$

$HO-CH_2-O-CH_2-OH + CH_2O \rightarrow HO-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-OH$

Policondensarea este reacția de combinare a mai multor molecule monomere cu formarea unui compus macromolecular și a unor molecule mici, ca produși secundari (H_2O, HCl, etc.).

Monomerii cu două grupări funcționale formează prin policondensare compuși macromoleculari liniari. Monomerii cu trei grupări funcționale formează compuși tridimensionali.

Policondensarea prezintă următoarele caracteristici:

– decurge în *trepte*, prin reacții elementare reversibile de condensare;

– produșii formați în fiecare treaptă sunt stabili, pot fi izolați și păstrează funcționalitatea monomerului inițial;

– decurge în prezență de catalizatori: baze, acizi, metale, compuși organometalici;

– conduce la compuși macromoleculari cu $M = 10^3 - 10^4$.

Reacția de obținere a unui poliester liniar se produce astfel:

$HO-R-OH + HOOC-R'-COOH \rightleftharpoons HO-R-OOC-R'-COOH + H_2O$

$HO-R-OOC-R'-COOH + HO-R-OH \rightleftharpoons HO-R-OOC-R'-COOR-OH + H_2O$

Reacția continuă până la atingerea stării de echilibru.

9.3. Proprietățile compușilor macromoleculari

Caracteristici structurale. *Gradul de polimerizare* (*n*) este determinat de numărul unităților structurale din compoziția macromoleculei ($n = M/M_1$) unde M este masa moleculară medie a polimerului și M_1 masa moleculară a monomerului.

Microstructura copolimerilor reprezintă dispunerea unităților structurale în catenă. Astfel există copolimeri:

– cu succesiune întâmplătoare a unităților structurale în catena principală;

$$-A-A-B-A-B-A-B-B-...$$

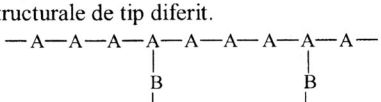
– cu succesiune alternativă a unităților structurale A și B în catena principală;

$$-A-B-A-B-...$$

– cu succesiune secvențională sau blocuri de copolimeri care alternează în catena principală;

$$-A-A-A-B-B-A\cdot A--B-B--$$

– cu catene din unități structurale de același tip pe care se grupează catene formate din unități structurale de tip diferit.



Forma moleculelor liniare este studiată prin metode stereochimice moderne, care admit rotația unităților structurale în jurul legăturilor C–C dintre atomi. În timpul rotației pot apare poziții de respingere a substituenților, ceea ce conduce la o infinitate de conformații posibile între două poziții extreme: *eclipsată* (substituenții se află în poziție suprapusă) și *intercalată* (substituenții apar intercalați). Infinitatea de confirmații posibile ale moleculelor corespunde izomerilor de rotație. Forma macromoleculei liniare este media statistică a formei izomerilor de rotație, molecula putând adopta orice formă de la cea de fir perfect întins la cea de *ghem perfect răsucit*. Studiile au arătat că în condiții obișnuite predomină forma de *ghem răsucit* (Fig. 9.2.).

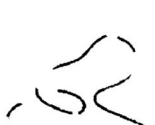


Fig. 9.2. Conformația de ghem a macromoleculelor liniare

Flexibilitatea catenei este proprietatea unei catene de a-și modifica forma sub acțiunea factorilor interni și externi, crește cu lungimea catenei, scade cu creșterea numărului de substituenți și cu intensificarea forțelor intermoleculare.

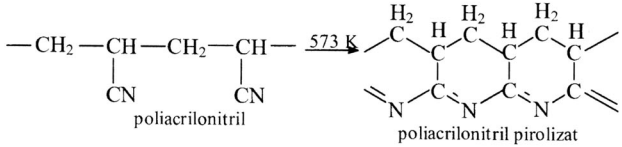
Energia de coeziune este totalitatea forțelor intermoleculare de tip van der Waals și a legăturilor de hidrogen care acționează de-a lungul catenelor. Energiile de coeziune mici determină o flexibilitate a polimerului. La energii de coeziune mari (prin legături de hidrogen), flexibilitatea scade, dar crește rezistența mecanică și stabilitatea termică. Energia de coeziune a polimerilor este o proprietate aditivă, de aceea crește cu gradul de polimerizare.

Cristalinitatea a fost pusă în evidență prin metoda difracției razelor X și s-a constatat că variază în limite largi, ajungând la 90% în polimerii stereoregulați. Polimerii pot fi *amorfi* (cu structură fibrilară sau globulară) și

parțial cristali (cu domenii amorfe și microdomenii cristaline în care macromoleculele sunt orientate ordonat în spațiul tridimensional).

Proprietăți termice. *Stabilitatea termică* reprezintă temperatura maximă pe care o poate suporta un polimer timp de 24 de ore fără să-și modifice stabilitatea dimensională. Stabilitatea termică depinde de energia de legătură a atomilor din catena principală și substituenți. Cristalinitatea și structura regulată a catenelor, mărește rezistența termică a polimerilor.

Materialele de umplutură care se încorporează în polimer, influențează valoarea temperaturii de topire. Materialele de umplutură sunt substanțe chimice anorganice sau organice care se introduc în polimeri cu scopul de a le îmbunătăți proprietățile lor generale. Ele se clasifică în *materialele de umplutură propriu-zise* și *materiale de armare*. Armarea polimerilor cu fibre de sticlă sau cu fibre de carbon crește termorezistența polimerilor. Unele procedee de tratament termic, cum ar fi încălzirea la anumite temperaturi, prin modificările structurale, produc o îmbunătățire a stabilității termice. Exemplu:



poliacrilonitril — poliacrilonitril pirolizat

Conductibilitatea termică este în general mică, îndeosebi la compușii cu structură celulară, denumiți *polimeri celulari, expandați,* porоși sau *spume polimere* (aceștia se comportă ca izolatori termici).

Inflamabilitatea reprezintă comportarea la ardere a polimerilor, depinde de structura lor chimică și de natura produșilor de reacție. Astfel, prezența halogenilor în produșii de descompunere inhibă reacția care decurge cu mecanism radicalic prin consumarea radicalilor, iar prezența unor gaze care nu întreține arderea (CO_2), conduce la autostingere. Creșterea rezistenței la ardere a polimerilor se poate realiza prin mai multe metode: modificarea compoziției chimice în procesul de copolimerizare, halogenarea macromoleculelor (exemplu policlorura de vinil are o rezistență bună la aprindere), introducerea în polimer a unui agent ignifug (esteri fosforici, As_2O_3, Sb_2O_3, ș.a.), acoperiri cu pelicule necombustibile (tabelul 9.1.).

Tabelul 9.1. Temperaturi limită de utilizare, conductibilitate termică şi inflamabilitatea polimerilor

Denumire	Temperaturi limită de utilizare, (°C)	Conductibilitate termică (10^{-4} cal/s·cm·grd)	Inflamabilitate
Copolimer acrilo- nitril-stiren	96	3 - 6	Redusă
Copolimer acrilo- nitrilbutadienă - stiren	110	6 - 8,6	Redusă, autostingere
Poliamidă tip: 6 6.6	120 226	5,85 5,85	Autostingere
Policarbonaţi	120-140	4 - 6	Autostingere
Policlorură de vinil: -neplastifiată -plastifiată	 65 80	 3 - 6 4 - 5	Nu arde
Policlorură de vinil clorurată	100	3,3	Nu arde
Poliester: -saturat -nesaturat (compound de formare)	 121 150-230	 4 15 - 25	Ardere înceată
Poliester carbonat	143	3	Autostingere
Polietilenă de densitate: -mică -medie -înaltă	 80 100 122	 8 8 - 10 11 - 12,4	Ardere foarte lentă
Polimeri fluoruraţi: -politrifluorcloretilenă -politetrafluoretilenă	 200 260-400	 4,5 - 7 6	Nu arde
Polimetacrilat de metil	90	4 - 6	Ardere înceată
Polipropilenă	121-160	2,8	Ardere înceată
Polistiren: -atactic -streoregulat	 60-80 240	 2,4 - 2,3 -	Redusă
Poliuretani	90-120	5	Ardere înceată
Răşini epoxidice	120-288	4 - 5	Ardere înceată
Răşini fenolformaldehidice: -fără umplutură -umplutură rumeguş de lemn - umplutură fibră de sticlă	 120 117-182 177-288	 4 3 - 6 4 - 7	Redusă
Răşini melaminoformaldehidice: -fără umplutură -umplutură de celuloză - umplutură azbest - umplutură fibră de sticlă	 100 120 130 150-270	 - 6,5 - 8,5 13 - 17 11,5	Autostingere
Răşini siliconice (polisiloxani)	280	3,5 - 7	Autostingere

Proprietăți mecanice. În funcție de acțiunea unei forțe exterioare și de temperatură, compușii macromoleculari liniari se pot prezenta în următoarele stări fizice: *sticloasă* (vitroasă), *înalt elastică* și *fluidă* (de curgere vâscoasă).

Compușii macromoleculari tridimensionali pot exista numai în stare sticloasă.

Comportarea polimerilor sub acțiunea forțelor exterioare este determinată de structura lor, de natura legăturilor din polimer și depinde de factorii care influențează flexibilitatea macromoleculelor. Expunerea unui material la acțiunea unei forțe exterioare se numește *solicitare mecanică* la deformații elastice și plastice.

Deformațiile elastice sunt reversibile, deoarece la încetarea acțiunii forței, materialul deformat revine la forma inițială și sunt caracteristice compușilor macromoleculari aflați în stare *înalt elastică*.

Deformațiile plastice sunt permanente, deoarece materialul nu revine la forma inițială după încetarea forței exterioare. Deformația plastică se mai numește *curgere* sau *fluaj* și este caracteristică polimerului aflat în stare de curgere vâscoasă.

Trecerea de la deformarea elastică la deformarea plastică are loc la o valoare numită *limită de curgere*.

Deformarea reversibilă (elastică), respectă *legea lui Hook* :

$$\sigma = E \cdot L$$

unde: σ - forța aplicată;

E - modulul de elasticitate Young (solicitarea exprimată în kgf/cm^2 la care se produce o deformație de 1%);

L - alungirea relativă = $\frac{dL}{L0}$ (L_0 = lungimea inițială).

La polimerii lineari se cunosc trei tipuri de deformații care nu apar separat, ci se suprapun:

- *deformații elastice*, datorită modificării reversibile a distanțelor dintre atomi;
- *deformații elastice întârziate*, datorită desfacerii (desrăsucirii) structurilor sub formă de ghem, sub acțiunea forței exercitate;
- *deformații plastice*, datorită ruperii legăturilor secundare care provoacă o alunecare a lanțurilor de polimeri.

În figura 9.3. este prezentată diagrama de deformație a polimerilor sub acțiunea unei forțe exterioare constante în timp. Porțiunile punctate din curbă descriu modificările suferite de polimer, la încetarea acțiunii forței exterioare.

La polimerii liniari, dacă a apărut curgerea vâscoasă, atunci, după încetarea forței exterioare, polimerul revine parțial la forma inițială. La polimerii tridimensionali apar numai deformații elastice, și ca urmare, după încetarea forței exterioare, polimerul revine la forma inițială și deformația dispare treptat.

Temperatura influențează comportarea polimerilor la acțiunea forțelor exterioare. Variația deformației unui polimer liniar supus acțiunii unei forțe

exterioare este ilustrată în figura 9.4. care pune în evidență trei domenii de existență (stări fizice) ce apar în timpul încălzirii. Trecerea de la un domeniu la altul se face pe intervalul de temperatură 1–2°C pentru polimerii cu cristalinitate accentuată și 10-20 °C pentru polimerii amorfi.

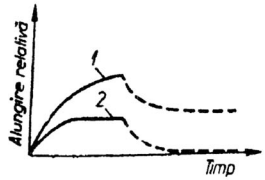


Fig. 9.3. Diagrama de deformație a polimerilor sub acțiunea unei forțe exterioare constante, în funcție de timp: 1 – polimer liniar; 2 – polimer tridimensional

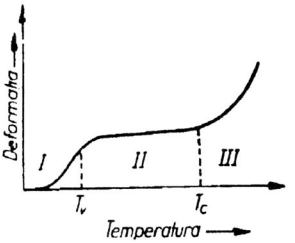


Fig. 9.4. Curba de încălzire a unui polimer amorf și domeniile de existență: I – stare sticloasă; II – stare înalt sticloasă; III – stare fluidă.

Temperatura de vitrifiere (T_v) reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul trece de la starea sticloasă la starea înalt elastică.

Temperatura de curgere (T_c) reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul trece de la starea înalt elastică la starea de curgere vâscoasă.

Temperaturile T_v și T_c sunt mărimi caracteristice pentru orice polimer.

Variația temperaturii îi permite unui polimer să treacă dintr-o stare fizică în alta. Astfel, elastomerii la temperatura ambiantă se află în stare înalt elastică, prin răcire trec în stare sticloasă, iar prin încălzire în stare de curgere vâscoasă.

Domeniul de utilizare al elastomerilor și al polimerilor termoplastici și termorigizi corespunde zonei deformațiilor elastice. Domeniul de prelucrare a polimerilor corespunde zonei deformațiilor plastice.

Temperatura de fragilizare, T_f, reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul devine casant.

Temperatura de înmuiere, T_i, reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul începe să se înmoaie, deci prezintă deformații elastice și plastice. La temperaturi $T > T_i$, deformațiile plastice devin mai intense, atingând valori maxime la valoarea T_c.

Temperatura de descompunere, T_d, reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul începe să se degradeze sub acțiunea temperaturii. În general $T_d > T_i$, ceea ce permite polimerilor în stare fluidă să se poată prelucra prin injecție, presare, etc.

Temperatura de topire a cristalitelor, T_t, este caracteristică polimerilor parțial cristalini și este în general mai mare decât T_c.

Factorii care influențează proprietățile mecanice sunt:

- *coeziunea* compușilor macromoleculari (determinată de legăturile covalente dintre atomi și forțele intermoleculare sau de hidrogen) crește cu gradul de polimerizare și determină creșterea rezistenței mecanice;
- *gradul înalt de cristalinitate* și folosirea agenților de umplutură, măresc rezistența mecanică a polimerilor;
- *armarea* realizată cu fibre de sticlă sau carbon poate determina modificări importante ale rezistenței mecanice;
- *plastifierea* este procesul de încorporare în structura polimerului, a unor lichide uleioase, numite plastifianți, greu volatile, care rămân în peliculă și după uscare, conferindu-i elasticitate.

Plastifianții sunt substanțe cu moleculă mică: esteri ai acizilor fosforic, adipic, rășini epoxidice, care se intercalează între catenele macromoleculelor înlocuind legăturile intermoleculare prin legături polimer-plastifiant. Prin folosirea plastifiantului, scade energia de coeziune a polimerului și crește flexibilitatea, alungirea atingând valori foarte mari (exemplu pentru un amestec format din 40% polimer și 60% plastifiant alungirea este 500%). Există o corelație între structura plastifiantului, cantitatea folosită și proprietățile mecanice ale polimerului. Astfel, polaritatea și masa moleculară a plastifiantului modifică flexibilitatea, duritatea, rezistența la tracțiune și oboseală a polimerului iar cantitatea de plastifiant modifică proprietățile mecanice. De exemplu, la cantități mari de plastifiant distanțele dintre catene cresc mult, macromoleculele nu se mai ating, deplasarea reciprocă determinând curgerea plastică a polimerului.

Proprietăți electrice. Polimerii sunt în marea lor majoritate *substanțe dielectrice*, care își mențin această proprietate într-un interval larg de temperatură. Proprietățile dielectrice sunt determinate de fenomenele de polarizare care apar la introducerea polimerilor într-un câmp electric.

Mobilitatea redusă a electronilor din legăturile covalente permite doar deplasarea sarcinilor electrice din moleculă, la polimerii nepolari și orientarea dipolilor permanenți, la polimerii cu molecule polare. Flexibilitatea catenelor favorizează orientarea dipolilor în câmp electric.

Conductibilitatea dielectrică depinde de mobilitatea purtătorilor de sarcină din polimer și este semnalată îndeosebi la polimerii amorfi datorându-se atât polarizării cât și prezenței unor impurități. Proprietățile dielectrice în curent continuu sunt definite de *rezistivitatea de volum* și de *suprafață* a polimerului și de *constanta dielectrică*.

Rezistivitatea de volum, măsurată în $\Omega \cdot cm$ este numeric egală cu rezistivitatea măsurată între electrozii care constituie forțele opuse ale unui cub de 1 cm^3 străbătut de curent electric.

Rezistivitatea de suprafață, măsurată în Ω este numeric egală cu rezistivitatea între doi electrozi care formează laturile opuse ale unui pătrat cu suprafața de 1 cm^2, străbătut de curent electric.

Caracterul dielectric al polimerilor determină încărcarea electrostatică de suprafață prin frecarea cu un alt material, care poate fi aerul ambiant.

Încărcarea electrostatică de suprafață a polimerilor prezintă inconveniente mari. Suprafețele încărcate electrostatic atrag sau resping materiale încărcate cu electricitate. Exemplu: depunerile de pulberi pot deranja funcționarea normală a ventilatoarelor, pot genera chiar scântei, de aceea se pune problema separării lor.

Proprietăți chimice. Folosirea compușilor macromoleculari în diferite tehnologii, dar mai ales în procesele de întărire a compozițiilor adezive a materialelor termoreactive peliculogene se datorează comportării lor chimice.

Rezistența chimică a polimerilor la diferiți reactivi chimici depinde de structura chimică. Polimerii cu heterocatenă sunt atacați de heteroatomi, în condiții bine definite.

Poliamidele, în prezența unor catalizatori acizi sau bazici hidrolizează:

$$\ldots - CO - NH \xrightarrow[+H^+ \text{sau} + OH^-]{HOH} \rightarrow -COOH + -NH_2 \ldots$$

Rezistența la diferiți solvenți este condiționată de structura liniară sau tridimensională, de gradul de polimerizare, de compoziția chimică.

Macromoleculele se dizolvă în solvenți cu structură asemănătoare monomerului. Exemple: alcoolul polivinilic se dizolvă în apă, polistirenul se dizolvă în benzen, ș.a..

Reticularea reprezintă procesul de unire prin punți scurte transversale a catenelor liniare, denumit *proces de întrețesere*, prin care rezultă structuri spațiale tridimensionale. Prin reticulare se îmbunătățesc unele proprietăți fizico-mecanice ale polimerilor (rezistență la temperatură, fisurare ș.a.).

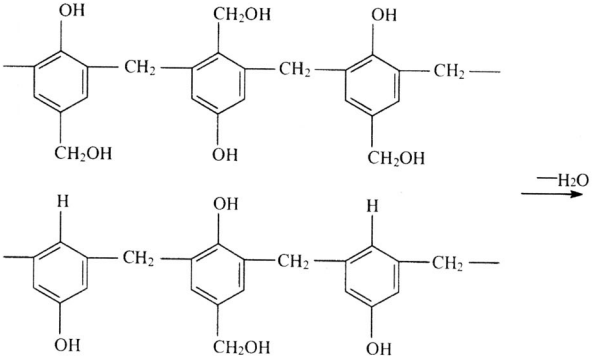
Parametrul de evaluare a reticulării polimerilor este *densitatea de reticulare* care se exprimă prin numărul de reticulări pentru o moleculă cu o masă moleculară medie. Pentru determinarea densității de reticulare se încearcă solubilitatea materialului plastic reticulat într-un solvent. Ca rezultat se obține așa-numitul *grad de umflare (gonflare)* a cărui mărime reprezintă o măsură pentru densitatea reticulării. Gradul de umflare este cu atât mai mic cu cât reticularea este mai densă.

Reticularea plastomerilor se numește *întărire* iar *reticularea elastomerilor* poartă denumirea de *vulcanizare.*

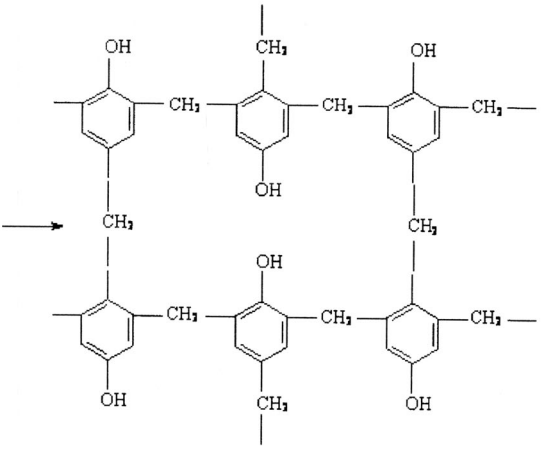
Reticularea fizică se realizează la cald sau la temperatură obișnuită prin iradiere cu raze X, electroni rapizi, radiații gama, neutroni etc. Metoda se aplică la polimeri care nu se degradează prin iradiere: polietilenă, policlorură de vinil, polistiren, poliacrilați, polimetilsiloxan. Mecanismul reticulării fizice este radicalic.

Reticularea chimică se realizează prin reacții chimice ale grupelor reactive din catenele macromoleculelor vecine. Reacțiile chimice de reticulare sunt reacții de condensare, de adiție la dubla legătură sau de polimerizare. Exemple reprezentative de reticulare chimică:

- transformarea rezol → rezită se produce prin condensarea grupelor fundamentale din catene vecine.

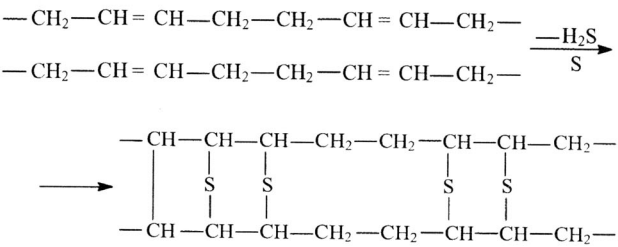


Rezol



Rezită

- vulcanizarea cauciucului (reticularea cauciucului sintetic carbocatenar) are loc prin adiția sulfului la dublele legături din catenă cu formare de punți de sulf, sau prin eliminare de H_2S concomitent cu formarea unor catene C—C.



Proprietăți optice. Pot varia de la transparență totală până la opacitate, în funcție de natura chimică a polimerilor și de adaosurile de prelucrare determinate de domeniile de aplicabilitate. Un număr mic de polimeri cum sunt:

polimetacrilatul de metil, polistirenul și polimerii de dialilftalat etc. se mai numesc *polimeri optici sau sticle organice.* Acești polimeri se caracterizează printr-o perfectă transparență (peste 92%) și o totală lipsă de culoare. Coeficientul de transmisie a luminii este asemănător cu cel al cristalelor de bună calitate și prezintă o bună transparență pentru radiațiile ultraviolete(90-99%). Indicele de refracție este de 1,5-1,6. Duritatea este mai redusă decât la sticlele anorganice din care cauză se pot zgâria și în acest caz pierd energie luminoasă sub formă de lumină difuzată. Datorită proprietăților lor, polimerii optici sunt utilizați la confecționarea lentilelor și ca materiale de construcție pentru aparatele optice. Din acești polimeri se pot obține sticle tip triplex, formate din două foi de sticlă obișnuită, cu un strat intermediar de polimer transparent cum este butiratul polivinilic.

Degradarea polimerilor (îmbătrânire) este efectul global de distrugere al polimerilor care se manifestă prin modificarea culorii, a aspectului general, modificarea proprietăților fizico-chimice, termice, electrice, ș.a. Prin urmare, polimerii se degradează în timp, datorită unor cauze interne și externe.

Îmbătrânirea polimerilor constă în procese de degradare oxidativă, termică, fotochimică, mecano-chimică, ș.a. Procesele de degradare depind de compoziția chimică, de microstructură, de energia de legătură și de masa moleculară a polimerilor.

Pentru reducerea efectelor proceselor de îmbătrânire se folosesc substanțe aditive care se încorporează în polimeri în timpul sintezei sau prelucrării lor.

9.4. Compuşi macromoleculari reprezentativi

Polimeri de polimerizare şi copolimerizare

Polietilena $-[CH_2-CH_2]n-$ este produsul de polimerizare al etenei în condiţii energice de temperatură şi presiune:

$$n CH_2 = CH_2 \rightarrow -[CH_2-CH_2]n-$$
etenă polietilenă

Polietilena de înaltă presiune are structură ramificată şi se obţine prin polimerizarea radicalică a etenei la presiuni de 1500 – 2000 atm, 100-300 °C şi ca iniţiatori, oxigenul sau peroxizi anorganici şi organici. Are masa moleculară $M = 30 \cdot 10^3 - 50 \cdot 10^3$.

Polietilena de joasă presiune are structură liniară şi se obţine prin polimerizarea ionică a etenei la presiune atmosferică, 80 °C şi ca iniţiatori $Al(C_2H_5)_3$ şi $TiCl_4$. Polietilena de joasă presiune are M = 10000, temperatura de topire mai ridicată decât polietilena de înaltă presiune (144 faţă de 117 °C) la temperatura obişnuită.

Polietilena este o substanţă de culoare albă, opalescentă, nu este solubilă în nici un solvent, dar la temperaturi mai mari de 67 °C se dizolvă în CCl_4, toluen, xilen, ş.a. Are stabilitate chimică, impenetrabilă la apă, indici fizico-mecanici superiori. Se foloseşte ca material electroizolant, anticoroziv, pentru ambalaje

Polipropilena

$$-[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-]_n-$$

este produsul de polimerizare al propenei ($CH_2=CH-CH_3$).

Polipropilena de joasă presiune este un polimer cristalin cu proprietăţi fizico-mecanice şi electrice bune. Astfel, polipropilena sub formă de fire are cea mai înaltă rezistenţă mecanică dintre firele organice (naturale sau artificiale); are $M = 6 \cdot 10^4 - 20 \cdot 10^4$, T_t= 60-70 °C, este stabilă chimic, de aceea se foloseşte pentru producerea de conteinere, tuburi, acoperiri electroizolante, ş.a.

Policlorura de vinil

$$-[CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}]_n-$$

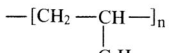
se obține prin polimerizarea în emulsie a clorurii de vinil $CH_2 = CHCl$ cu inițiatori peroxidici.

Policlorura de vinil (PVC) este o pulbere fină de culoare albă sau albgălbuie, are $M = 18 \cdot 10^3 - 20 \cdot 10^3$, punctul de înmuiere 80 °C și cel de curgere 160 – 180 °C. Este solubilă în cetone, hidrocarburi; este stabilă chimic, PVC neplastifiat are o stabilitate chimică mai bună decât cel plastifiat. Proprietățile electrice sunt mult mai slabe decât ale polietenei și polistirenului și sunt apropiate de cele ale cauciucului. PVC nu se întrebuințează ca izolator în circuitele de curent continuu, deoarece în prezența umezelii și a unor săruri, suferă procesul de electroliză, în urma căruia se degajă clor, izolația căpătând proprietăți conductoare. Policlorura de vinil are o rezistență bună față de ozon, ulei mineral și la îmbătrânire.

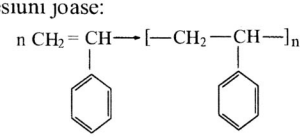
Din PVC plastifiat cunoscut sub denumirea de *vinilin* se obțin folii utilizate în marochinărie drept înlocuitor de piele, la confecționarea tălpilor pentru încălțăminte, covoare și izolații pentru cabluri electrice.

PVC neplastifiat numit *vinidur* se folosește la confecționarea de conducte care înlocuiesc tuburile izolatoare Bergman, conducte pentru irigații, carcase și plăci separatoare pentru acumulatoare, utilaje care trebuie să reziste la coroziune (ventile, pompe, ventilatoare, separatoare de gaze). Materialele neplastifiate se pot suda prin lipire cu aer cald.

Polistirenul



este un polimer vinilic care se obține prin polimerizarea stirenului inițiată de radicali sau peroxizi la presiuni joase:



Polistirenul este o substanță incoloră, transparentă cu $M = 7 \cdot 10^4 - 20 \cdot 10^4$; este stabil la acțiunea alcoolilor, acizilor, bazelor. Are o rezistență mecanică și termică bună. Se utilizează în electrotehnică și radiotehnică. Polistirenul expandat se utilizează pentru modele în turnătorii.

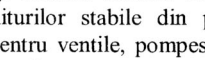
Deoarece prezintă proprietăți optice bune este folosit la obținerea de lentile; poate fi colorat în orice culoare. Proprietățile optice ale polistirenului scad în timp datorită îngălbenirii pe care o suferă ca urmare a degradării.

Politetrafluoretena $[-F_2C-CF_2-]n$ sau **teflonul** se obține prin polimerizarea în emulsie a tetrafluoretenei în prezență de inițiatori peroxidici la 250 °C și 1500 atm:

$$nF_2C = CF_2 \rightarrow [-F_2C-CF_2-]n$$

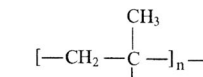
Are T_t= 325 °C, stabilitate în domeniul -100 °C... + 250 °C . Nu este solubilă în nici un solvent, are stabilitate chimică foarte bună, aproape față de toți agenții chimici. Are proprietăți electrice foarte bune, coeficient de frecare foarte dur, nu absoarbe apă, nu arde. Se folosește ca material anticoroziv, material rezistent la uzură și izolator electric. Principala utilizare o constituie fabricarea plăcilor și garniturilor stabile din punct de vedere chimic, la confecționarea unor piese pentru ventile, pompesau ventilatoare. Are un mare dezavantaj, se prelucrează greu.Deasemenea, are preț de cost ridicat.

Poliacrilonitrilul



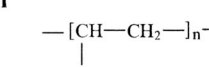
se obține prin polimerizarea în emulsie a acrilonitrilului, în prezența unor inițiatori peroxidici. Are M = $4 \cdot 10^4$ - $7 \cdot 10^4$, proprietăți fizico-mecanice bune, se utilizează pentru obținerea fibrelor și a copolimerilor cu butadiena, acetatul de vinil, clorura de vinil.

Polimetacrilatul de metil



se obține prin polimerizarea în bloc a esterului metilic al acidului metacrilic, în prezență de inițiatori peroxidici (peroxid de benzoil). Este un produs sticlos cu M = $5 \cdot 10^4$ - $2 \cdot 10^5$, solubil în etanol și acetonă. Se folosește pentru obținerea sticlei organice (plexiglas). Prezintă o transparență de peste 91%, este penetrant pentru radiațiile ultraviolete având o transparență de 73% față de numai 3% în cazul sticlelor de silicați. Se prelucrează mecanic foarte bine; se întrebuințează în industria optică, în tehnica dentară, în industria electrotehnică, în industria constructoare de mașini ș.a.

Poliacetatul de vinil

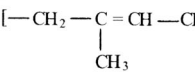


se obține prin polimerizarea în bloc sau în emulsie a acetatului de vinil. Poliacetatul de vinil (vinacet) este un compus macromolecular incolor și transparent, are masa M = $1{,}4 \cdot 10^4$ - $4 \cdot 10^4$, prezintă o adezivitate bună față de

materiale (sticlă, textile, cauciuc, s.a.), este folosit la obținerea adezivilor (aracet), a lacurilor, vopselelor (vinarom) și la obținerea alcoolului polivinilic.

Elastomerii sunt flexibili, cu proprietăți elastice. Polimeri reprezentativi sunt: cauciucul natural (cis-poliizoprenul), gutaperca (trans-poliizoprenul) și cauciucurile sintetice.

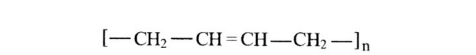
- Cauciucul natural și gutaperca:



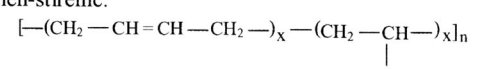
Cauciucuri sintetice sunt:

- polibutadiena:

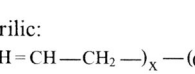
- copolimerul butadien-stirenic:



- copolimerul butadien-acrilonitrilic:



- policloroprenul:



Caracteristica cea mai importantă a acestor polimeri este flexibilitatea, care permite folosirea lor sub formă de tuburi, benzi, garnituri de etanșare.

Îmbunătățirea proprietăților mecanice ale cauciucului se realizează prin vulcanizare cu sulf. Cauciucul vulcanizat poate fi folosit până la temperaturi de 77 -87 °C .

Cauciucul siliconic poate fi inclus în grupul elastomerilor, deși nu are o elasticitate comparabilă cu a cauciucului poliizoprenic, dar are o stabilitate termică, până la 300 °C .

Polimeri de policondensare

Cei mai utilizați polimeri de policondensare sunt: fenoplastele, aminoplastele, poliamidele, policarbonații, siliconii.

Fenoplastele (rășini bachelitice) sunt polimeri care se obțin prin policondensarea fenolului cu formaldehida sau cu alte aldehide. După modul cum este condusă reacția de policondensare (proporția reactanților, mediu acid sau bazic, concentrație, temperatură, timp de reacție) se pot obține două tipuri de

compuşi: termoplastici cu structură bidimensională şi termorigizi cu structură tridimensională.

Produşii termoplastici sunt solubili în solvenţi organici şi se folosesc la prepararea de lacuri rezistente la apă, pentru înnobilarea lemnului şi lacuri electroizolante (Novolac).

Procesul de policondensare trece prin trei stadii diferite cărora le corespund trei tipuri de bachelită care se deosebesc prin structură moleculară şi proprietăţi.

Bachelita A (Rezol) are structură liniară, de culoare galbenă, termoplastică, solubilă în acetonă şi alcool, punct de topire 70-100 °C; prin încălzire la 150 °C bachelita A trece ireversibil în bachelită C. Bachelita B (Rezitol) este o răşină intermediară care este insolubilă în acetonă dar încă termoplastică. Bachelita C (Rezită) are structură tridimensională, slab colorată, termorigidă, infuzibilă, insolubilă în acetonă. Cele trei forme de bachelită nu sunt combinaţii diferite ci reprezintă stadii mai mult sau mai puţin avansate ale procesului de policondensare.

În practică, bachelita se fabrică la stadiul A, ca rezol, care apoi fie că este dizolvat în alcool (pentru a forma lacul de bachelită) sau este măcinat şi amestecat cu umplutură inertă (făină de lemn) şi coloranţi, obţinându-se prafuri de presare, din care se pot obţine cele mai diverse obiecte prin presare la cald (cca.150 °C) care au rezistenţă mecanică şi fizico-chimică foarte bună.

Fenoplastele sunt cele mai utilizate răşini cu proprietăţi electroizolante în industria electrotehnică atât sub formă de diverse piese cât şi sub formă de lacuri.

Poliamidele rezultă prin policondensarea acizilor bibazici cu diaminele;

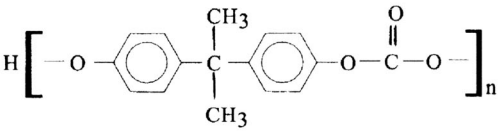
sunt polimeri liniari, termoplaste cu stabilitate termică bună. La creşterea temperaturii nu se înmoaie ci se topesc. Au o rezistenţă mare la abraziune, duritate şi rezistenţă la rupere cât şi un coeficient mic de frecare. Se pot lipi între ele cât şi cu poliuretanii.

Datorită rezistenţei la abraziune ridicată şi a coeficientului de frecare mic, poliamidele sunt utilizate la fabricarea roţilor dinţate pentru angrenaje fără zgomot, lagăre, diverse piese pentru industria electrotehnică.

Hârtiile poliamidice cunoscute sub denumirea de „hârtie nomex" au bune proprietăţi mecanice şi electrice.

De asemenea, poliamidele sunt utilizate ca lacuri de emailare, folii şi fire.

Policarbonații sunt esteri a căror structură chimică liniară este:



Policarbonații au proprietăți superioare celorlalți polimeri: sunt foarte transparenți (83-87% transparență); se topesc între200-230°C, rezistă sub sarcină timp de 200 de ore până la temperatura de 120-140°C; temperatura de descompunere este de 300-340 °C iar de autoaprindere este de 500 °C; ard, dar nu întreține flacăra; rezistă până la -100 °C păstrându-și plasticitatea; din punct de vedere al rezistenței la rupere egalează oțelurile uzuale. Deoarece, rezistența policarbonaților la abraziune este sub a altor materiale plastice(care sunt utilizate pentru confecționarea lagărelor, roților dințate, rulmenților), ea poate fii îmbunătățită prin compundare cu fibre de sticlă, grafit, teflon. Policarbonații nu absorb apa, au rezistență chimică la agenți agresivi și solubilitate bună în câțiva solvenți uzuali, ceea ce le permite utilizarea sub formă de lacuri și adezivi.

Din policarbonați se fabrică folii, fibre, plăci și alte obiecte armate. De asemenea, se fabrică roți dințate, șuruburi, piulițe, piese pentru pompe și ventilatoare, diverse profile, conducte, plăci, lentile, discuri muzicale, colivii de rulmenți. Calitățile lor toxicologice bune, îi fac să fie utilizați în industria alimentară și casnică (ceainice, sticle de lapte, forme pentru ciocolată, vase pentru diverse lichide, piese care se cer sterilizate).

Polimeri de poliadiție

Poliuretanii (poliamidele uretanice) se obțin prin adiția alcoolilor polihidroxilici la izocianați:

$$nHO{-}R'{-}OH + nOCN{-}R{-}NCO \rightarrow [{-}OC{-}NH{-}R{-}NH{-}CO{-}OR'{-}O{-}]_n$$

Poliuretan liniar

În cazul folosirii unor polialcooli și poliizocianați cu mai mult de două grupe funcționale, se obțin polimeri cu structură tridimensională.

Poliuretanii liniari au proprietăți asemănătoare poliamidelor, au însă stabilitate chimică mai bună și higroscopicitate mai mică. Au o bună rezistență la abraziune, sunt termoplastici și se folosesc la fabricarea de fire, folii și diferite piese. De asemenea, poliuretanii sunt utilizați sub formă de lacuri și adezivi la lipirea de metale, ceramică și sticlă, ca lacuri de impregnare și acoperire.

Din poliuretani printr-o reticulare cu apă, amine sau glicol (procedeu analog vulcanizării) se obțin elastomeri cu rezistență mare la abraziune, cu o stabilitate mare la uleiuri și ozon, foarte greu inflamabili.

De asemenea, din poliuretani se fabrică materiale expandante (poroplaste), utilizate la frigiderele electrice ca foarte buni izolanți termici, cât și la încapsularea unor aparate fiind foarte buni pentru amortizarea oscilațiilor (șocurilor).

Polimerii epoxidici sunt produse fluide, vâscoase sau solide. Denumirea lor vine de la faptul că molecula lor conține grupări epoxi (oxizi interni). Acești polimeri se prelucrează foarte ușor, posedă o mare adezivitate față de metale, sticle, și ceramică, au o stabilitate termică mare, sunt rezistenți la acțiunea agenților chimici, nu sunt inflamabili. Proprietățile mecanice ale polimerilor întăriți sunt foarte bune și ele pot fi îmbunătățite cu diferite adaosuri (făină de cuarț și de porțelan, pulbere de mică și sticlă, argilă, etc.), totodată, aceste adaosuri măresc conductivitatea termică, scad coeficientul de dilatare până la ordinul celui al metalelor, scad costul de producție.

Polimerii epoxidici sunt utilizați sub diferite forme. Astfel, sub formă de rășini de turnare se folosesc pentru diverse piese masive de forme complicate, sub formă de prafuri de presare pentru piese la care se evită eforturile interne ce apar la răcire, permițându-se înglobarea chiar și de piese metalice masive, de asemenea, profilurile sunt utilizate pentru acoperirea unor suprafețe metalice.

Polimerii epoxidici mai pot fi utilizați și ca rășini de impregnare (lacuri fără solvent) și la fabricarea stratificatelor pe bază de hârtie, textile, mică, sticlă; de asemenea, ca lacuri de emailare și rășini de lipire.

10. MATERIALE MAGNETICE

Materiale magnetice sunt constituite din aliaje ale fierului cu diferite metale sau din oxizi dubli (ferite), şi unele şi altele fiind capabile să deformeze un câmp magnetic şi să concentreze liniile de forţă în regiunea în care se găsesc.

Se clasifică în ***"materiale magnetice dure"***, care păstrează magnetizarea şi după încetarea câmpului magnetizant şi ***"materiale magnetice moi"***, care pierd magnetizarea în absenţa câmpului magnetizant.

10.1. Materiale magnetice dure

Caracteristica materialelor magnetice dure constă in faptul că ele îşi păstrează magnetizarea şi după încetarea câmpului magnetizant exterior. În general, fluxul magnetic obţinut la saturaţie nu rămâne constant, ci scade în timp după o lege logaritmică, în urma unui fenomen de îmbătrânire naturală.

Totodată stabilitatea lor depinde şi de alţi factori care pot influenţa caracteristicile magnetice, cum sunt: solicitările mecanice (şocuri, vibraţii), câmpurile străine electromagnetice ale maşinilor electrice şi temperatura, cel mai important factor care, pe măsură ce creşte, conduce la scăderea fluxului magnetic.

Materialele magnetice dure se utilizează la fabricarea magneţilor permanenţi utilizaţi în instalaţiile care produc energie electrică, mecanică, acustică, etc. şi ele constau din aliaje metalice turnate, din pulberi de aliaje metalice presate ori din pulberi de oxizi dubli hexagonali (ferite) presate şi sintetizate după metode ale metalurgiei pulberilor.

Aliaje metalice turnate. Majoritatea magneţilor permanenţi turnaţi sunt aliaje ale fierului cu diferite metale, în special tranziţionale: aliajele fierului cu aluminiu şi nichel (Alni), cu aluminiu şi cobalt (Alco), sau cele bogate în cobalt, cu conţinut de vanadiu (Vicalloy).

Aliajele magnetice dure se obţin în cuptoare electrice cu arc sau cu inducţie, în atmosferă de argon, care să asigure un timp de topire scurt şi o agitare bună a băii. Baia este construită din materii prime pure. Conţinutul topiturii din baie se toarnă direct din cuptor în forme.

Principalele dezavantaje ale magneţilor turnaţi sunt: se obţin greu în dimensiuni mici şi forme complicate, la turnare se face risipă de material, produsele finite pot prezenta goluri şi fisuri.

Magneţii obţinuţi prin metalurgia pulberilor. Pulberile elementelor componente pure se amestecă în raporturi determinate în mori rotative cu palete, pentru o cât mai bună omogenizare, apoi se presează în matriţe de oţel şi se sinterizează între 1250 şi 1370°C, în atmosferă de argon. După sinterizare, produsele obţinute se rectifică cu pietre abrazive la dimensiunile prescrise, apoi

se supun la tratamente termice de omogenizare şi revenire, ca şi la magneţii turnaţi.

Pe această cale se obţin şi magneţii oxidici din ferite. Amestecul oxidic în raporturi stoechiometrice se presează, se presinterizează la 1100°C, se macină în mori cu bile, se presează din nou sub acţiunea unui câmp magnetic puternic şi apoi se sinterizează a doua oară la 1100-1300°C.

Pentru obţinerea de magneţi flexibili, pulberile de magneţi oxidici se amestecă cu un liant şi, prin metoda extruderii, se aduc în formă de benzi care se taie la dimensiunile dorite.

La fel se pot produce şi magneţii metalici *alni* (Al-Ni-Fe) şi *alnico* (Al-Ni-Co-Fe).

Principalele materiale magnetice dure din care se confecţionează magneţii permanenţi sunt:

Oţelurile cu structură martensitică: se obţin prin răcirea rapidă a oţelurilor. Forjarea şi laminarea se fac la 1000-1500°C, după care se călesc la810-880°C. Sunt dure şi rezistente la solicitări mecanice, însă au ca principal dezavantaj slăbirea în timp a proprietăţilor magnetice.

Exemple: oţelul cu 6%W, oţelul cu 3,5% Cr şi oţelul cu 3-35%Co.

Aliaje de fier uşor laminabile. Fierul formează cu unele metale tranziţionale (Co, Cr, V, Mn, Ni, Mo), uneori şi cu Al, aliaje care suportă deformări plastice prin forjare şi laminare, chiar la rece şi în dimensiuni mici cu inducţii mari. Exemple:

- *Vicalloy* (Fe-Co-V): se folosesc sub formă de foi de tablă cu grosimi sub 1 mm sau de sârmă cu diametrul până la 3 mm.
- *Remendur* (Co-V-Mn-Fe), tot din familia vicalloy; are cea mai mare inducţie remanentă dintre toate aliajele magnetice dure cunoscute şi este foarte stabil la creşterea temperaturii. Se utilizează acolo unde se cer dimensiuni mici şi inducţii mari: ace de busolă, miezuri pentru memorii, motoare cu histerezis etc;
- *Aliaj Fe-Ni-Al-Ti* cu inducţie remanentă mare, uşor forjabil şi laminabil
- *Aliaj cunife* (Cu-Ni-Fe), cel mai ductil material magnetic dur, rezistent la solicitări mecanice şi la vibraţii, utilizat în electronică şi la înregistrări.
- *Aliaj Fe-Cu-Mn*, laminabil la dimensiuni foarte reduse. Având coeficient de dilatare foarte apropiat de cel al sticlei, se poate lipi cu sticla, proprietate care îi conferă utilizări în electronică (relee capsulate etc.).

Aliaje de fier cu magnetostricţiune mică. Aliajele de fier bogate în cobalt şi cu mici cantităţi de aur, titan, beriliu sau niobiu sunt uşor forjabile şi laminabile la cald. Ele se pot obţine în dimensiuni foarte reduse, de ordinul fracţiunilor de milimetri, şi se utilizează în dispozitive electronice ca elemente de memorie, control şi comandă.

Aliaje alni (Al-Ni-Fe). Din ele se fabrică peste 25% din magneţii permanenţi peste 47% din totalul magneţilor. Ele sunt de preferat când nu se cer

energii magnetice prea mari. În prezent există tendința de înlocuire a lor cu aliaje alnico.

Aliaje alnico (Al-Ni-Co-Fe). Acestea conțin uneori mici adosuri de niobiu, carbon, sulf, siliciu etc, care le conferă caracteristici speciale. Cea mai mare parte din producția de magneți permanenți se realizează din producția alnico.

Feritele hexagonale (magneți oxidici). Feritele zise "hexagonale" de tipul $MFe_{12}O_{19} \sim MO \cdot 6Fe_2O_3$ unde M=Sr, Ba, Pb, pot fi utilizate pentru producerea magneților permanenți. Acești magneți au câmp coercitiv mare și o stabilitate bună împotriva câmpurilor străine. Deoarece au rezistivitate electrică foarte mare, se pot utiliza la frecvențe înalte, cu pierderi mici prin curenți turbionari. În comparație cu magneții metalici, au inducție remanentă scăzută, temperatură Curie mică și energie magnetică mai mică decât magneții alnico.

Deși energia lor magnetică este mai redusă decât a magneților alnico, datorită câmpului coercitiv mare și a stabilității magnetice bune, magneții permanenți confecționați din feritele hexagonale se folosesc pe scară largă la frecvențe înalte cu pierderi mici la curenți turbionari și contra câmpurilor străine, cu excepția cazurilor când se cere stabilitatea la variații de temperatură.

Magneți permanenți cu conținut de pământuri rare. Elementele din grupa III B (ytriu și lantan) și lantanoidele (ceriu, preseodim și samariu) pot forma cu elementele din blocul d (cobalt, fier) compuși intermetalici feromagnetici, prin turnare sau prin metalurgia pulberilor (presare la rece sau presare și sinterizare). Exemple: $SmCo_5$, $CeCo_5$.

Acești magneți au câmpuri coercitive mari și inducție remanentă mică.

10.2. Materiale magnetice moi

Materiale magnetice moi se caracterizează prin aceea că se demagnetizează după încetarea câmpului magnetizant. Ele au un câmp coercitiv mic, permeabilitate magnetică mare și ciclu histerezis îngust. Se folosesc în curent continuu și alternativ, la frecvența rețelei sau la frecvențe mai mari.

Deoarece, solicitările mecanice, cum sunt: operațiile de tăiere, ștanțare, găurire, presare, îndoire, înrăutățesc caracteristicile magnetice, pentru restabilirea lor, materialele magnetice moi se supun unor tratamente termice în vid, în hidrogen sau alt gaz protector, la temperaturi prestabilite. Materialele magnetice moi sunt: fierul moale, oțelurile obișnuite, fontele, aliajele Fe-Si, Fe-Si-Al, Fe-Ni, unele ferite, și altele.

Fierul moale, cu proprietăți magnetice pronunțate, se clasifică în: fier foarte pur (99,99%), fier tehnic pur (99,5-99,9%), fier electrolitic și fier carbonil. După prelucrări mecanice, aceste materiale se supun la tratamente termice de 800°C, în vid sau atmosferă protectoare, timp de una sau mai multe ore, pentru restabilirea proprietăților magnetice.

Fontele prezintă proprietăți magnetice care variază mult de la un sortiment la altul. Astfel, pe când cementita (Fe_3C) are un câmp coercitiv mare (~ 80 A/cm), la fonta feritică el este de 10 ori mai mic (~ 8 A/cm).

Oțelurile, în general au permeabilitate mică, inducție de saturație mare (~ 1,4-1,9 T) și câmpuri coercitive peste 20 A/cm.

Aliajele Fe-Si sunt cele mai utilizate materiale magnetice sub formă de tablă, bare sau diferite alte profile. Deși siliciul mărește fragilitatea metalelor și micșorează inducția de saturație cu 0,048 T la 1% Si, el mărește rezistivitatea fierului și micșorează pierderile de curent alternativ prin curenți turbionari.

Aliajele alsifer (Al-Fe-Si) au proprietăți comparabile cu *permalloyurile.*

Aliajele permalloy (Ni-Fe) cu cât sunt mai bogate în nichel cu atât crește permeabilitatea magnetică. Proprietățile lor se îmbunătățesc prin adaos de Mo și Cu până la 5%.

Aliajele supermalloy (Ni-Fe-Mo-Mn-Si), bogat aliate cu nichel (~ 79%), au cea mai mare permeabilitate magnetică dintre toate materialele practic folosite, sunt ductile și pot fi laminate până la 0,025 mm.

Feritele de forma $MO \cdot Fe_2O_3 \sim MFe_2O_4$ unde M= Mg, Ni, Zn, Mn, Cu, etc.

Feritele spinelice sunt materiale magnetice moi, care, în comparație cu materialele metalice magnetice au inducția de saturație, inducția remanentă și permeabilitatea magnetică mai mici. Rezistivitatea lor are valori foarte mari (10^2-10^6 Ω·cm), față de a materialelor metalice de numai 10^{-6}- 10^{-4} Ω·cm. Din această cauză, pierderile prin curenți turbionari la feritele spinelice sunt minime, acestea putând fi utilizate cu succes la temperaturi înalte. Totodată, ele sunt rezistente la umezeala aerului, în apă, chiar și în apa de mare, în acizi diluați și se pot lipi cu rășini sintetice. Principalul lor dezavantaj îl constituie fragilitatea și duritatea mare, din care cauză trebuie prelucrate mecanic cu pietre abrazive speciale.

Feritele se obțin prin prepararea și sinterizarea amestecurilor stoechiometrice de pulberi de oxizi metalici. Caracteristicile lor depind de condițiile de elaborare, mai ales de puritatea și raportul componentelor, de condițiile de presinterizare, de metoda și durata măcinării, de dimensiunile particulelor, de temperatură și atmosfera în care se face sinterizarea, de viteza de răcire, de porozitate, de duritate.

Feritele de tip spinelic au o largă utilizare în aeronautică, electronică și telecomunicații, la fabricarea miezurilor de transformare, de amplificatoare magnetice, instalații și echipamente moderne de radio și televiziune, mașini electronice de calcul, echipament de înregistrare etc.

Feritele așa-zise hexagonale au două tipuri de bază:

$M^{II}O \cdot Fe_2^{III}O_3 \sim M^{II}Fe_2^{III}O_4$ și $M^{II}O \cdot 6Fe_2^{III}O_3 \sim M^{II}Fe_{12}^{III}O_{19}$

Se mai numesc și ferite de tip M, în care $M = M^{II}$ = Ba, Sr, Pb.

Cele mai importante sunt feritele de tipul $MFe_{12}O_{19}$ cu structuri în care ionii de oxigen alcătuiesc o rețea parțial hexagonală-compactă, parțial cubică cu fețe centrale, în care ionii M^{2+} pot participa alături de cei de oxigen la formarea rețelei compacte a oxigenului. În cadrul acesteia, ionii Fe^{2+} ocupă golurile octaedrice, teraedrice și cele de bipiramidă trigonală.

Feritele cu structură hexagonală sunt materiale magnetice dure, utilizate la fabricarea magneților permanenți. Ele au câmp coercitiv mare, permeabilitate reversibilă mică, stabilitate contra câmpurilor străine și rezistivitate electrică ridicată.

Principalele dezavantaje: inducția remanentă scăzută în comparație cu a magneților permanenți, temperatură Curie mică și variație a fluxului magnetic în funcție de variațiile de temperatură de circa 10 ori mai mare decât a magneților de tip ***alnico***.

10.3. Lichidele magnetice

Lichidele magnetice sau ferofluidele, sunt constituite din particule feromagnetice de Ni, Co, Fe_3O_4, Fe_2O_3 sau ferite, stabilizate și dispersate coloidal într-un lichid (apă, glicerină, hidrocarburi, siliconi, etc.) Lichidele magnetice au aproape aceleași caracteristici magnetice ca și un solid, dar în alte privințe se comportă ca un lichid. În absența câmpului magnetic exterior sau nemagnetice, manifestă o magnetizare de saturație în câmpuri magnetice intense putând fi dirijate, poziționate sau controlate magnetic.

Obținerea lichidelor magnetice. Metodele de preparare se bazează pe procedeele de obținere și de stabilizare a particulelor coloidale magnetice. Cea mai avantajoasă metodă este metoda chimică, care se bazează pe reacția sărurilor de Fe^{2+} și de Fe^{3+} cu soluțiile apoase de amoniac la 30-40°C, prin care se obține magnetita:

$$FeCl_2 \cdot 4H_2O + 2FeCl_3 \cdot 6H_2O + 8NH_4OH = Fe_3O_4 + 8NH_4Cl + 20H_2O$$

Clorura de amoniu se îndepărtează prin spălare cu apă demineralizată. După adăugarea stabilizatorilor (oleat de sodiu și dodecilamină), particulele grosiere de magnetită se îndepărtează prin centrifugare.

Deosebirea esențială dintre lichidele magnetice și suspensiile magnetice utilizate în defectoscopia metalelor, constă într-o stabilitate foarte bună a ferofluidelor în timp și sub acțiunea câmpurilor magnetice foarte puternice. Această stabilitate a lichidelor magnetice se datorește atât dimensiunilor submicroscopice ale particulelor magnetice (50-100Å), cât și agentului de stabilizare, care contribuie la menținerea particulelor suficient de depărtate una de alta, astfel încât interacțiunile de natură electrostatică, van der Waals și magnetice dipol-dipol să fie practic anihilate. Ca agenți de stabilizare se folosesc substanțe polare, superficial active: acid oleic, acid stearic, alcooli alifatici superiori, etc. Stabilizatorul este absorbit pe suprafața particulelor, formând un

strat elastic monomolecular, servind ca tampon de respingere a particulelor împiedicând aglomerarea şi sedimentarea (Fig. 10.1.).

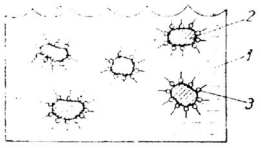


Fig. 10.1. Structura unui lichid magnetic stabilizat cu un agent protector:
1. faza continuă; 2. particulă magnetică;
3. stratul monomolecular de agent protector.

Aplicaţiile lichidelor magnetice. Cea mai frecventă aplicaţie este la etanşările mobile, datorită multiplelor avantaje pe care le au faţă de etanşările mobile convenţionale. Această utilizare se bazează pe proprietatea lichidelor magnetice de a ocupa întotdeauna poziţia cu câmpul magnetic cel mai intens.

În ultimul timp lichidele magnetice se folosesc şi ca lubrifianţi. Datorită faptului ca lubrifiantul este magnetic, acesta se aşează exact în locul în care trebuie făcută lubrifierea, evitându-se în acelaşi timp împrăştierea lubrifiantului în zone nedorite.

O aplicaţie majoră a lichidele magnetice o constituie folosirea lor ca substanţe carburante în motoarele navelor spaţiale, unde, în condiţii de imponderabilitate sunt de neînlocuit. De altfel, această necesitate a condus la descoperirea şi dezvoltarea producerii lichidele magnetice.

Lichidele magnetice pot fi folosite şi la imprimări grafice. Se cunosc, până în prezent, două tipuri de imprimări, care utilizează aceste lichide. În unul din ele, cerneala este magnetizată astfel încât un dispozitiv automat poate citi caracterele imprimate, iar în celălalt cerneala este magnetizată, iar depunerea ei poate fi controlată magnetic.

11. SEMICONDUCTORI

11.1. Aspecte generale

Semiconductorii sunt substanțe solide cristaline, cu o conductibilitate cuprinsă între cea a metalelor și a dielectricilor (izolatorilor), caracterizați printro lărgime a zonei interzise în jur de 3 eV.

Teoria funcționării semiconductorilor s-a dezvoltat ca o consecință directă a teoriei electreonice a metalelor, cu care se completează reciproc. Totuși, mecanismul apariției conductibilității electrice în semiconductoare se deosebește principal și calitativ de mecanismul aparișiei conductibilității în metale. Pe când în metale există electroni de conducție liberi care nu trebuiesc obținuți printr-un anumit proces fizic, în semiconductoare, energie (temperatură, iradiere, etc.). De aceea, rezistența semiconductorilor depinde de temperatură și se micșorează cu creșterea acesteia.

O altă deosebire esențială dintre semiconductori și metale constă în numărul diferit de electroni din banda de energie, care la metale este foarte mare, pe când la semiconductori, numărul electronilor și golurilor este considerabil mai mic și dependent de temperatură.

Printre particularitățile caracteristice semiconductorilor se află și mobilitățile purtătorilor de curent (electroni) care ating valori mari: 80 000 $cm^2/V \cdot s$ la InSb și 4 $000cm^2/V \cdot s$ la germaniu, pe când în cazul metalelor, mobilitatea electronilor de conducducție nu depășește câteva sute.

După modul cum se asigură conducția electrică (Fig. 11.1.) semiconductorii se pot clasifică în:

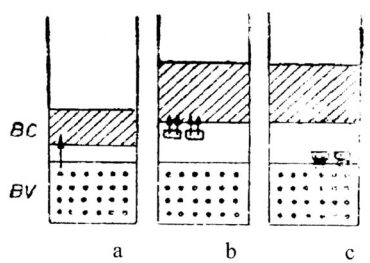


Fig. 11.1. Asigurarea conducției electrice în semiconductori:
a – intrinseci; b – extrinseci de tip n; c – extrinseci de tip p.

- **Semiconductori intrinseci,** când conducția electrică este asigurată numai de mișcarea electronilor din banda de conducție (BC) și a golurilor din banda de valență (BV) , aceste tipuri de purtători de sarcină

apărând pe seama trecerii electronilor din banda de valență în banda de conducție (Tabelul 11.1.).

Tabelul 11.1. Principalii semiconductori intrinseci

Cristalul	Banda interzisă, eV		Cristalul	Banda interzisă, eV	
	0 K	300 K		0 K	300 K
Ge	0,74	0,67	CdSe	1,84	1,74
Si	1,17	1,14	CdTe	1,61	1,45
Se(crist)	1,5	-	AlSb	1,65	1,52
Se(amorf)	2,4	-	GaAs	1,52	1,43
ZnS	3,91	3,6	InP	1,29	1,35
SnO	3,44	3,2	GaSb	0,81	1,78
TiO_2	3,03	-	ZnSb	0,56	0,56
SiC (hex)	3,0	-	InAs	0,36	0,35
CdS	2,58	2,42	PbTe	0,19	0,30
GaP	2,32	2,26	PbSe	0,17	0,27
Cu_2O	2,17	-	PbS	0,29	0,34

- **Semiconductori extrinseci,** cînd conductibilitatea este mărită în urma unui adaos de impurități special introduse în cristal. La rîndul lor, aceştia se împart în:

a) *Semiconductori de tip n* (donori de electroni), cînd atomii de impuritate prezintă nivele situate în aporopierea benzii de conducție, putându-i furniza acesteia electroni;

b) *Semiconductori de tip p* (acceptori de electroni), cînd atomii de impuritate care se află în apropierea benzii de valență au nivele acceptoare, fiind capabili să primească electroni.

Mecanismul conducției electrice într-un semiconductor are loc în felul următor: Sub acțiunea unui câmp electric, un atom de element va pierde un electron. În locul părăsit de electron, rămâne un „gol" şi atomul care a pierdut electronul se pozitivează. Ulterior, acest „gol" este ocupat de electronul unui atom vecin, care la rândul lui va lăsa un alt „gol" şi aşa mai departe.În cele din urmă, „golurile" se succed şi ele, dar în sens contrar. Încât sub acțiunea unui cmp electric se produce o dublă deplasare dirijată, constând din mişcarea electronilort în sensul invers câmpului electric şi din mişcarea „golurilor"în sensul câmpului electric, comportându-se ca sarcini pozitive.. Grație acestui mecanism, într-un semiconductor va apare simultan o conducție de electroni şi alta prin „golurile" rezultate.

În intervalul de temperatură intrinsec, imperitățile din cristal nu modifică esențial proprietățile electrice ale semiconductorilor.

Semiconductorii alcătuiesc o clasă de substanțe foarte numeroase, răspândite în natură. Cei mai importanți aparțin următoarelor grupe de substanțe:

– *elemente metalice şi nemetalice:* bor, carbon, siliciu, germaniu, staniu, fosfor, arsen, sulf, selen, telur;

– *oxizi metalici:* Cu_2O, CuO, ZnO, CdO, PbO_2, AgO, $Ni_2O_3 \cdot H_2O$,...

– *halogenuri metalice:* CuI, AgBr, ...

– *sulfuri metalice:* Ag_2S, CuS, PbS, ZnS, CdS, GaS, Rh_2S_2, In_2S_3, TaS_2, MoS_2, RuS_2, OsS_2, ReS_2,...

– *seleniuri metalice:* ZnSe, CdSe, PbSe,...

– *telururi metalice:* ZnTe, CdTe,...

– *fosfuri metalice:* AlP, GaP,...

– *arseniuri: GaAs*

– *oxizi dubli* de tipul spinelilor $M^{II} M_2^{III} O_4$,...

– *compuşi intemetalici:* AlSb, InSb, CdSb,...

Materialele utilizate în acest scop se caracterizează printr-un înalt grad de puritate şi o structură cristalină cât mai perfectă, uneori fiind necesară realizarea de cristale unice (monocristale) cu orientare perfectă. Dintre toate metodele clasice de purificare chimică, fizică sau electrochimică, topirea zonară este cea mai bună metodă prin care s-a putut reduce procentul de impurităţi sub o zecime de milionime, uneori şi mai mult.

Pentru obţinerea de cristale unice se utilizează, în special, *metoda Chohralski,* de tragere din topitură, cu viteză constantă, a unui germene cristalin. Cu succes se poate folosi şi metoda topiturii zonare în poziţie orinzontală, cu un germene de cristalizare aşezat frontal, sau metoda topirii zonare în poziţie verticală, fără creuzet.

Una din cele mai importante operaţii pentru imprimarea unor caracteristici determinate unui material semiconductor o constituie *impurificarea controlată.* În consecinţă, aceasta este o aliniere a materialului de bază cu o cantitate strict controlată de atomi străini donori sau acceptori de electroni, care se poate realiza realiza fie direct în topitură, în timpul tragerii monocristalului, fie prin difuziune în stare solidă. Pe această cale se prepară joncţiunile p-n, atât de necesare în tehnica semiconductoarelor, pentrudiferite dispozitive electronice: redresori, diode, tranzistori, etc.

11.2. Aplicaţii

Semiconductorii au o deosebită importanţă practică, fiind utilizaţi în numeroase dispozitive electronice care cuprind diode, tranzistori, fotocelule,etc. De evemplu:

Celule fotoconductive (fotorezistente) cu efect fotoelectric interior. Cristalele semiconductoare de germaniu, seleniu, sulfură de telur, plumb sau cadmiu montate într-un circuit electric sub acţiunea radiaţiilor luminoase îşi micşorează rezistenţa, respectiv îşi măresc conductibilitatea (Fig. 11.2.).

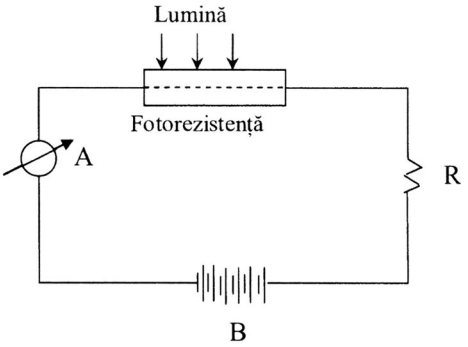


Fig. 11.2. Montarea unei fotorezistențe într-un circuit electric: A- ampermetru, B- sursă de curent, R- rezistență.

Celule detectoare de radiații infraroșii. Semiconductorii constituiți din săruri de plumb: PbS, PbSe şi PbTe se remarcă prin a fi cei mai sensibili detectori de radiații infraroșii într-o anumită regiune a spectrului:

	Zona
PbS	1-5 μ
PbTe	2-5,5 μ
PbSe	3-7 μ

Celulele fotoconductive de CdS activat sunt de 20 000 de ori mai sensibile decât cele cu seleniu. Deşi au inerție, se folosesc la lectura filmelor sonore.

Bateria solară este un dispozitiv semiconductor care transformă radiația solară în energie electrică prin efect fotovoltaic. De exemplu, având ca semiconductor o placă de siliciu care conține mici cantități de bor, spre a deveni semiconductor de tip n, se leagă în serie mai multe astfel de celule fotoelectrice şi se obține o „baterie solară". Randamentul de conversie directă a luminii solare în curent electric este de 11%, adică de 15 ori mai mare decât al celui mai bun transformator de energie solară. Practic, într-o zi cu soare, fiecare m^2 de suprafață fotosensibilă generează circa 100W energie electrică.

Celule fotovoltaice sunt surse de energie care funcționează atunci când sunt luminate şi au structură asemănătoare redresoarelor uscate. În prezent se cunosc celule fotovoltaice cu seleniu, sulfură da taliu sau sulfură de argint. (Tabelul 11.2.).

Tabelul 11.2. Caracteristicile unor celule fotovoltaice

Substanța fotosensibilă (fotocatodul)	Sensibilitatea integrată μA/m	Suprafața activă cm^2	Lungimea de undă maximă λ_{max}	Rezistența interioară Ω
Seleniu	250-500	10	0,55	10^3-$5 \cdot 10^4$
Sulfură de taliu	5000-6000	2	0,95	10^3-$3 \cdot 10^3$
Sulfură de argint	3500-4500	3	0,83	10^3-$2 \cdot 10^3$

O celulă cu seleniu (Fig. 11.3.) constă dintr-un suport, o placă de fier, cupru sau aluminiu, pe care s-a depus un strat de seleniu cristalin, acoperit cu o peliculă subțire și transparentă din aur sau argint. Celula se acoperă cu un lac higroscopic împotriva efectelor atmosferice sau mecanice.

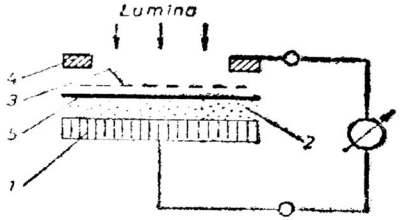


Fig. 11.3. Montaj cu celulă fotoelectrică cu seleniu: 1. suport de fier; 2. strat de seleniu; 3. electrod metalic transparent; 4. inel de contact; 5. strat de baraj.

12. CRISTALE LICHIDE

12.1. Aspecte generale

Cristale lichide sunt unele substanțe organice la care tranziția de fază solid-lichid nu este directă, prezentând faze mezomorfe (faze fluide condensate) cu fluiditate caracteristică lichidelor și cu anizotropie spontană caracteristică solidelor cristaline. Cu toate că existența cristalelor lichide a fost semnalată încă din 1889 de către botanistul austriac F. Reinitzer, până în perioada anilor 1930 atât numele cât și puținele considerente teoretice cunoscute au fost contestate. Problema cristalelor lichide a fost reluată mai târziu (1960) când în urma cercetărilor efectuate s-au putut sintetiza substanțe noi cu proprietăți de cristale lichide. Interesul pentru aceasta s-a accentuat și mai mult după 1974, o dată cu extinderea gamei de aplicare în diferite domenii ale tehnicii, chimie, biologie, medicină ș.a.

Proprietățile cristalelor lichide se întâlnesc la moleculele care prezintă o ordonare de poziție subtridimensională a centrilor de masă – ceea ce le conferă fluiditate – dar cu ordonare de orientare a grupelor funcționale (în general a moleculelor) ceea ce le conferă anizotropia caracteristică cristalelor solide.

Caracteristicile structurale ale moleculelor sau agregatelor moleculare necesare fazei lichide sunt:

- să fie alungite și să conțină părți situate într-un plan, de exemplu ciclul benzenic;
- să prezinte un trunchi rigid format din legături duble sau triple care să definească axa moleculei;
- să fie dipoli electrici permanenți și să conțină grupări care se polarizează ușor;
- să prezinte grupări dipolare la extremitățile agregatului molecular.

Schematic, o substanță organică cu proprietăți de cristal lichid se prezintă ca în figura 12.1.

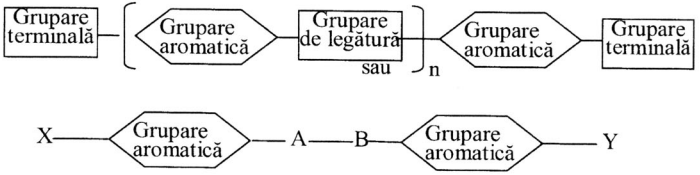


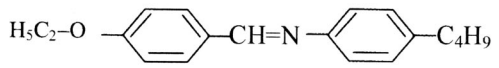
Fig. 12.1. Reprezentare schematică a unei substanțe organice cu proprietăți de cristal lichid

Cristalele lichide se clasifică în: nematice, smectice și colesterice.

Cristalele lichide nematice. Cristalele lichide nematice sunt cristalele în care moleculele prezintă o orientare paralelă a axelor lor longitudinale putând avea mişcări de translaţie de-a lungul axelor longitudinale, şi mişcări de rotaţie în jurul acestor axe.

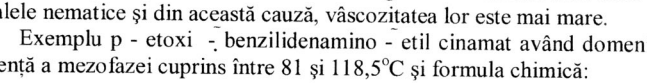
Starea de cristal lichid nematic apare mai ales la compuşii organici la care moleculele sunt polare şi puternic alungite, formate din cel puţin două cicluri benzenice unite printr-o grupare –N = N- ; –N = NO -, sau –CH = N - .

Exemplu: 4 - etoxi - 4 -`n- butil - benzilidenanilină, având domeniul de existenţă a mezofazei cuprins între 37 şi 80°C şi formulă chimică:



Cristale lichide smectice. Cristalele lichide smectice au o structură stratificată; în interiorul unui strat moleculele sunt orientate paralel, putând efectua translaţii în planul straturilor. Au un grad de ordonare mai mare decât cristalele nematice şi din această cauză, vâscozitatea lor este mai mare.

Exemplu p - etoxi - benzilidenamino - etil cinamat având domeniul de existenţă a mezofazei cuprins între 81 şi 118,5°C şi formula chimică:



Cristalele lichide colesterice. Structura lor poate fi considerată ca o structură nematică răsucită. Moleculele sunt aşezate în straturi, iar în interiorul unui strat ele sunt aliniate paralel cu o direcţie preferenţială, care se modifică de la un strat la altul cu un anumit unghi, rezultând o structură elicoidală. Distanţa între două straturi, care au aceeaşi înclinaţie a axei longitudinale, defineşte "pasul". Pasul este mărimea caracteristică principală a mezofazelor colesterice. Mărimea pasului variază mult, fiind cuprins între 0,2 μm şi valori macroscopice. Un pas infinit corespunde structurii nematice. Pasul cristalelor lichide colesterice depinde de temperatură şi poate fi modificat cu ajutorul energiei electrice.Schimbarea pasului este însoţită de schimbarea unor proprietăţi fizice.

Multe dintre cristalele lichide colesterice prezintă o mezofază colesterică şi o mezofază smectică, dar nu se cunosc cristale colesterice la care să apară mezofaza colesterică şi mezofaza nematică.

Cristalele lichide colesterice sunt în general esteri ai colesterolului, care este un alcool superior şi are formula: $H_{45}C_{27}$-OH.

Un exemplu de cristal lichid colesteric îl constituie carbonatul de colesteril-oleil, care are formula:

$H_{45}C_{27}$ - O - COO - $(CH_2)_8$ - CH=CH - $(CH_2)_7$ - CH_3.

Acesta este un cristal lichid smectic între -10°C și +10°C și cristal lichid colesteric între +10°C și +31°C.

12.2. Proprietățile cristalelor lichide

Vâscozitate. Vâscozitatea cristalelor lichide este variabilă, scăzând cu creșterea temperaturii. În apropierea punctelor de tranziție T_1, (temperatura cea mai joasă la care apare mezofaza) și T_2 (temperatura cea mai mare la care dispare mezofaza) se produc variații bruște, vâscozitatea crescând până la o valoare maximă, apoi scade din nou.

Anizotropia. Sub acțiunea unui câmp electric, moleculele cristalelor lichide suferă o ordonare. La cristalele lichide cu anizotropie dielectrică pozitivă (momentul dipol este orientat paralel cu axa longitudinală a moleculei), moleculele se orientează cu axa longitudinală paralel cu direcția câmpului electric, iar la cristalele cu anizotropie dielectrică negativă (momentul dipol este orientat perpendicular pe axa longitudinală a moleculei), moleculele se orientează cu axa longitudinală perpendicular pe câmpul electric.

În prezența câmpurilor magnetic, cristalele lichide prezintă o puternică anizotropie diamagnetică. În cazul în care planul ciclului benzenic este perpendicular pe câmpul magnetic, se produce o perturbare a liniilor de forță, iar în cazul în care planul ciclului benzenic este paralel cu câmpul, liniile de forță nu sunt perturbate.

Indicele de refracție. Cristalele lichide nematice și smectice dau *fenomenul de birefrigerență.* Cristalele colesterice au o optică deosebită și prezintă *fenomenul de dicroism* accentuat (absorbția inegală a celor două raze obținute prin birefrigerență).

Efectele electro-optice. Efectele electro-optice apar atunci când cristalele lichide se află sub acțiunea unui câmp electric (Fig. 12.2.).

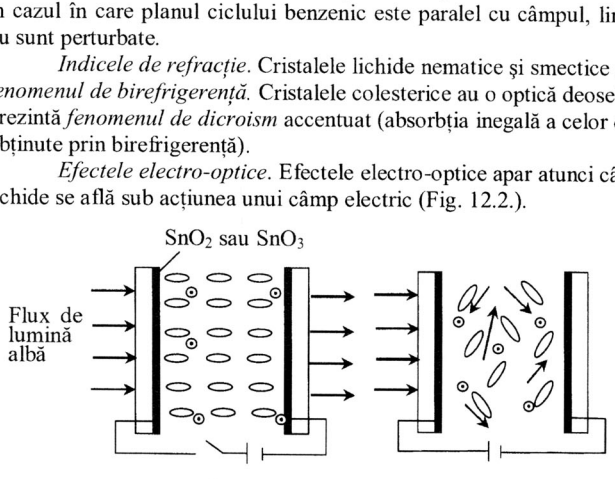


Fig. 12.2. Dispozitiv pentru realizarea fenomenului de împrăștiere dinamică a luminii. Aranjarea moleculelor:

a) în absența câmpului electric

b) în prezența câmpului electric

Efectul electro-optic de împrăştiere dinamică a luminii se datorează variaţiilor locale ale indicilor de refracţie determinate de modificarea aranjamentului molecular sub acţiunea câmpului electric.

Fenomenul de împrăştiere dinamică a luminii se poate pune în evidenţă folosindu-se două plăci de sticlă şlefuite, care se acoperă pe partea interioară cu o peliculă transparentă de SnO_2 sau SnO_3, bună conductoare de electricitate, care formează electrozii. Între plăcile de sticlă se aplică un strat de cristal lichid gros de 5-50 μm, dopat cu ioni pozitivi şi negativi. În cazul iluminării plăcilor în absenţa câmpului electric, moleculele cristalului lichid sunt dispuse paralel unele faţă de altele şi lumina, care este dirijată paralel cu direcţia de orientare a moleculelor, poate străbate pelicula de cristal lichid, ansamblul fiind transparent. Când peliculele de oxid de staniu sunt conectate la sursa de curent, ionii introduşi în cristalul lichid se deplasează către cei doi electrozi, iar moleculele de cristal lichid, datorită polarităţii, îşi modifica aranjamentul iniţial. Din această cauză apar microdomenii în care lumina se împrăştie după axele lungi ale moleculelor, adică are loc împrăştierea dinamică a luminii. Lumina, nemaiputând străbate pelicula de cristal lichid, plăcile de sticlă devin opace. Prin acest fenomen se bazează utilizarea cristalelor lichide la dispozitivele de afişaj.

Efectele electro-optice de culoare apar în cristalele lichide nematice şi se produc astfel: în cristalele lichide se dizolvă substanţe colorate ale căror molecule au proprietatea de a se orienta paralel sau perpendicular cu câmpul electric, la fel ca şi moleculele cristalului lichid şi absorb lumina polarizată liniar după direcţii caracteristice moleculelor (Fig. 12.3.).

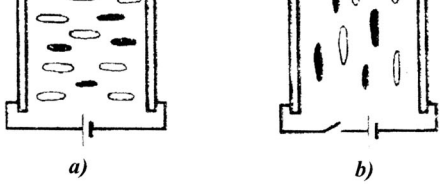


Fig. 12.3. Dispozitiv pentru producerea efectului optic de culoare:
a) stare necolorată, b) stare colorată

Sub acţiunea unui câmp electric se poate provoca reorientarea atât a moleculelor cristalului lichid cât şi a moleculelor colorantului. În prezenţa câmpului electric, moleculele cristalului lichid şi ale colorantului se dispun

paralel cu câmpul, şi în această poziţie colorantul nu absoarbe lumina polarizată, aceasta fiind transmisă în întregime (a). În absenţa câmpului electric, moleculele colorantului se orientează după direcţia preferenţială a moleculelor cristalului lichid, şi în această poziţie absorb lumina polarizată sistemul apărând colorat (b).

Efectele termo-optice. Cristalele lichide colesterice au proprietatea de reflexie selectivă a luminii, datorită aranjării elicoidale a moleculelor. Fenomenul se produce când lumina cade pe suprafaţa unui cristal lichid colesteric în direcţia axei sale elicoidale.

Dacă notăm λ_0 lungimea de undă a luminii reflectate de cristalul lichid, între acesta şi pasul cristalului lichid există relaţia:

$\lambda_0 = p_0 n$, unde: p_0 – pasul; n – indicele de refracţie al cristalului lichid.

Deoarece pasul cristalelor lichide colesterice este foarte sensibil la variaţiile de temperatură, modificarea lui datorită modificării temperaturii duce la schimbarea culorii peliculei de cristal lichid, în concordanţă cu noua valoare a pasului.

12.3. Aplicaţii

Principalele aplicaţii ale cristalelor lichide sunt în afişajul numeric, stocarea informaţiilor, televiziunea în culori, termografia de suprafaţă a microcircuitelor, detectarea şi vizualizarea câmpurilor electromagnetice, ultrasonice şi a vibraţiilor, detectarea contaminării atmosferei, în teste aerodinamice; în termografia pielii şi dializă, obţinerea de noi date privind structura membranelor biologice, obţinerea de membrane biologice artificiale, în cromatografia gaz-lichid, interferometria IR ş.a.

13. SUBSTANȚE LUMINOFORE

13.1. Aspecte generale

Substanțele luminofore (luminoforii) sunt substanțe cristaline de natură anorganică, având proprietatea ca prin interacțiunea cu radiațiile din domeniul vizibil, ultraviolet, roentgen sau cu fluxuri de electroni, să emită radiații luminescente caracteristice.În cadrul acestui fenomen, pe când absorbția radiației de excitare se produce în toată masa substanței gazdă, actul de emisie al radiațiilor luminescente are loc numai în anumite formațiuni submicroscopice, în jurul atomilor de activator,numite *centre de emisie luminescentă.*

Un luminofor se compune dintr-un cuplu format de o substanță cristalină de bază numită *gazdă* și mici cantități de ioni străini numiți *activatori,* aflați sub formă de soluții solide în substanța de bază, care condiționează și favorizează emisia eficientă de radiații luminescente.

În calitate de substanță gazdă pot fi utilizate practic toate combinațiile anorganice solide, cristaline și incolore. Drept activatori, cu care se face o impurificare controlată a rețelei gazdă, se folosesc ioni de Ag^{+}, Cu^{+}, Au^{+}, Tl^{+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Eu^{2+}, Sb^{3+}, Eu^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{4+} etc.,concentrația lor oscilând între 10^{-6}-10^{-2} atomi·gram/mol·gram substanță gazdă. Uneori, pentru a facilita încorporarea activatorilor în rețeaua cristalină, se introduc și mici cantități de adaosuri numite *coactivatori*, cum sunt ionii de halogen(Cl^{-} ,Br^{-}, I^{-}) sau de metale în stare de oxidare (III) (Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) etc.

Principalele proprietăți luminescente ale luminoforilor, cum sunt culoarea și intensitatea emisiei, sunt dependente atât de natura rețelei cristaline, de existența unor defecte de rețea intrinsece proprii (vacanțe cationice, anionice, atomi interstițiali), cât și de prezența și natura atomilor activatori și stingători.

Spectrul luminescent emis de un luminofor este determinat într-o măsură mai mare de natura ionului activator decât de a substanței gazdă.Totodată, calitățile optice ale luminoforilor depind, în mod esențial, și de condițiile de preparare, de puritate și de granulație, aceasta din urmă trebuind să fie cuprinsă între 5-30μ.

Deși există o mare varietate de substanțe luminofore cu structuri și compoziții chimice diferite, sintezele lor au o serie de trăsături comune și caracteristice, trebuind să parcurgă o serie de etape preparative tipice, deosebit de importante, cum sunt: purificarea materiilor prime și sinteza substanțelor de plecare; dozarea, amestecarea și omogenizarea amestecului de substanțe de plecare; sinteza propriu-zisă a luminoforului prin reacții termice în stare solidă; condiționarea produsului finit prin măcinare, cernere, acoperire de protecție etc.

Realizarea acestor condiții necesită condiții de lucru asemănătoare cu cele din industria semiconductorilor. Toate etapele se realizează în încăperi

foarte curate, cu ustensile confecționate din sticlă, plastic, cuarț, bine curățate de urmele de ioni metalici.

Clasificarea luminoforilor. Printre criteriile care stau la baza clasificării luminoforilor se află structura și compoziția chimică a substanței gazdă, mecanismul emisiei luminescente și natura radiației excitante.

Clasificarea luminoforilor după mecanismul de emisie luminescentă:

- *luminofori nefotoconductori (ionici)* la care mecanismul de emisie luminiscentă se explică pe baza influenței perturbatoare pe care o manifestă cristalul gazdă cu structură ionică asupra ionilor de activatori. Aici intră halogenurile alcaline, fosfații, silicații, wolframații;

- *luminofori fotoconductori (covalenți),* la care mecanismul de emisie luminescentă se explică pe baza modului în care atomii de activator perturbă structura de benzi a cristalului gazdă cu legături preponderent covalente. În această clasă se încadrează sulfura de zinc sulfura de cadmiu și alți compuși analogi.

Sinteza luminoforilor necesită condiții de lucru speciale, deoarece impuritățile nedorite scad sau chiar sting total emisia luminescentă. Stingători puternici sunt ionii de metale grele și colorate,în special ionii de fier, cobalt, nichel, și crom, a căror concentrație nu trebuie să depășască 1% dincantitatea de activator necesară, limita de admisabilitate fiind cuprinsă între 10^{-4}-10^{-6} atom gram ioni stingători. Stingerea emisiei luminescente poate fi cauzată și de o concentrație ridicată de activator, fenomenul fiind numit *stingere de concentrație.* În tabelul 13.1. sunt prezentate caracteristicile unor luminofori.

Tabelul 13.1. Caracteristicile unor luminofori

Luminoforul	Compoziția	Culoarea	Radiația de excitare		Culoarea fluorescenței	Radiația de emisie λ_1, nm
			Felul	λ, nm		
Silicat de zinc activat cu mangan	Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}	albă	UV ;Catodice	254	Verde	225
Fluorogermanat de magneziu activat cu mangan	$3,5MgO{\cdot}GeO_2$ $0,5MgF_2:Mn^{4+}$	galbenă	UV	254	roșie	-
Vanadat de ytriu activat cu europiu (pentru lampi cu vapori de Hg)	$YVO_4 : Eu^{3+}$	Albă	UV;Catodice	254	roșie	-
Sulfură de zinc activată cu cupru	ZnS : Cu^+	albă-verde galbenă	UV	365	albastră-verde	450-470
			UV	365	verde	520
Sulfură de zinc activată cu argint	ZnS : Ag^+	albă	UV ;Catodice	365	albastră-intensă	435
Sulfură dublă de zinc și cadmiu activată cu argint	$(Zn_x, Cd_{1-x})S$: Ag^+	galbenă-orange	UV; Catodice	365	galbenă	540

13.2. Aplicații

Deşi s-au descoperit mii de substanțe luminescente, numărul celor cu utilizare practică este foarte redus, deoarece la alegerea lor trebuie să se țină cont de: culoare, durata luminescenței după încetarea excitării şi de eficiența luminoasă. Numărul lor este limitat în special de culoarea emisiei luminescente. În continuare sunt prezentate câteva dintre aplicațiile lor cele mai importante:

Lămpile fluorescente cu vapori de mercur de joasă presiune, care sunt cele mai importante şi cele răspândite tuburi fluorescente. Acestea se compun dintr-un tub de sticlă pe pereții căruia s-a depus un strat subțire de substanță fotoluminescentă, umplut cu argon şi vapori de mercur la presiune scăzută (Fig. 13.1.). La capete, tuburile au cîte o spirală de wolfram subțire (catod fierbinte) care prin încălzire furnizează o mare cantitate de electroni rapizi. Aceştia ionizează mediul, iar prin interacțiune cu atomii de mercur rezultă radiații ultraviolete,care,absorbite de stratul de luminofor, se transformă în lumină vizibilă.

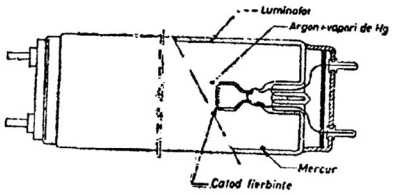


Fig. 13.1. Secțiune printr-o lampă cu vapori de mercur de joasă presiune (tub fluorescent).

Lămpile cu vapori de mercur la presiune ridicată se compun dintr-un arzător de cuarț montat într-un balon de sticlă umplut cu azot la presiune redusă (Fig. 13.2.). În acest tip de lampă, descărcarea electrică produce în vaporii de mercur, a căror presiune în timpul descărcăriise poate ridica la 5-6 atm. În aceste condiții, vaporii de mercur generează radiații ulrraviolete şi radiații vizibile din regiunea verde şi albastră a spectrului. Depunînd pe pereții interiori ai balonului un luminofor (în prezent, se utilizează fluorogermanatul de magneziu, ortofosfatul de stronțiu şi magneziu şi vanadatul de ytriu activat cu europiu) capabil să convertească componenta ultravioletă în lumină roşie vizibilă, din compunerea acesteia cu spectrul vizibil al mercurului(verde şi albastru) va rezulta o sursă de lumină albă.

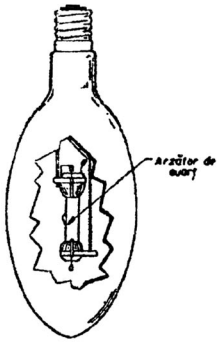


Fig. 13.2. Secțiune printr-o lampă cu vapori de mercur de presiune ridicată.

Tuburi cinescop alb-negru. Ecranele TV folosesc amestecuri de două substanțe luminofore în raport 1:1, cu post luminescență scurtă (timp de stingere 10^{-2}-10^{-3}s), cum sunt cele de ZnS: Ag cu emisie albastră și ZnS(47)CdS(53): Ag cu emisie galbenă.

*Tuburi cinescop color.*Ecranele TV color conțin un amestec de trei substanțe luminofore, capabile să emită trei culori fundamentale: roșu verde ăi albastru. Pe lângă eficiența luminoasă bună și postluminescență scăzută, ele mai trebuie să prezinte constanță a culorii în timp și un grad de îmbătrînire scăzut. Printre cei mai utilizați luminofori în tuburile cinescop tricrom se află : ZnS:Ag cu emisie albastră, YVO_4 : Eu cu emisie roșie (Zn,Cd)S:Cu cu emisie verde.

Tuburi cu raze catodice pentru oscilografe care utilizează luminofori cu timpi de stingere 10^{-7}-10^{-2}s,cum sunt:ZnO: [Zn] cu emisie UV-albastră, $CaWO_4$: [W] cu emisie albastră-violet, etc.

Tuburi catodice ale sistemelor radar .La confecționarea ecranelor proprii sistemelor radar, cu postluminescență scurtă sau medie, se aleg luminofori ca: ZnS:Ag + (Zn, Cd)S:Ag cu emisie albă, Zn_2SiO_4:Mn cu emisie verde, etc.

Confecționarea LED-urilor. LED-urile sunt diode emițătoare de lumină bazate pe electroluminescență de injectare de la o joncțiune "p-n", cum sunt monocristalele de seleniuri de zinc activate cu aluminiu, monocristalul de fosfoarseniură de galiu, monocristalele de fosfură de galiu și fosfură de galiu și aluminiu.

14. COMBUSTIBILI ŞI LUBRIFIANŢI

14.1. Combustibili

14.1.1 Aspecte generale

Combustibilii sunt substanţe naturale sau artificiale de origine organică care în contact cu oxigenul din aer, la o anumită temperatură ard dezvoltând o cantitate de căldură ce poate fi utilizată.

Combustibilii pot fi clasificaţi după starea de agregare şi după proveniență, astfel: combustibili solizi, naturali (lemnul, cărbunii fosili) şi artificiali (mangalul, brichetele, semicocsul, cocsul); combustibili lichizi naturali (păcura, motorina) şi artificiali (benzina sintetică, uleiuri de gudron, păcuri de petrol sintetic); combustibili gazoşi naturali (metanul, gaz de sodă) şi artificiali (gaz de generator, gaz de furnal, gaz de cocserie, gaz de apă, gaz mixt).

Valoarea unui combustibil este dată de cantitatea de căldură pe care o dezvoltă prin arderea completă a elementelor combustibile (carbonul, hidrogenul şi sulful).

Cu cât conţinutul în elemente combustibile este mai mare şi cel în necombustibile mai mic, cu atât cantitatea de căldură degajată va fi mai mare.

Reacţiile chimice principale la ardere sunt:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\quad \Delta H = - 393,86$ kJ/mol

$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (l) $\quad \Delta H = - 284,76$ kJ/mol

$S(rombic) + O_2 \rightarrow SO_2$ $\quad \Delta H = - 297,49$ kJ/mol

$H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O_{(g)}$ $\quad \Delta H = - 242,18$ kJ/mol

Valoarea unui combustibil se exprimă prin *puterea lui calorică* adică cantitatea de căldură care se degajă prin arderea completă a unui kilogram de combustibil solid sau lichid, sau a unui metru cub normal de combustibil gazos şi se exprimă în kJ/kg la combustibilii solizi şi lichizi şi kJ/m^3 la cei gazoşi.

Combustibilii solizi conţin pe lângă elementele combustibile, substanţe minerale necombustibile şi apă sub formă de umiditate. Acestea le micşorează puterea calorică iar în urma arderii substanţele minerale trec în cenuşă, care produce greutăţi procesului de ardere. Din aceste considerente se preferă combustibilii lichizi sau gazoşi. Din aceleaşi considerente există tendinţa gazeificării subterane a combustibililor solizi şi utilizării în mai bune condiţii a gazului.

Proprietăţile fizico-chimice se determină cu ajutorul metodelor convenţionale standardizate. Aceste proprietăţi, relativ uşor de determinat în laborator, servesc la controlul fabricaţiei, în scopuri de identificare şi sunt incluse în condiţiile de livrare a produselor (densitate, punct de inflamabilitate şi de curgere, viscozitate, etc).

Compoziția chimică a combustibililor. Hidrocarburile alcanice cu 1-4 atomi de carbon în moleculă (de la metan la butan) sunt gaze la temperatura normală, cele cu 5-15 atomi de carbon în moleculă sunt lichide, iar cu mai mult de 15 atomi de carbon în moleculă sunt solide la temperatura normală. Pe lângă hidrocarburi saturate care predomină în combustibili mai există hidrocarburi nesaturate, olefine sau alchene. Combustibilii pentru motoare pot conține în compoziție și monoalchene dar în cantitate mică.

În afară de hidrocarburi nesaturate, în combustibilii lichizi mai există, în proporție suficientă, hidrocarburi ramificate sau izomere (izoalcani sau izoparafine). Proprietățile acestora diferă de cele ale hidrocarburilor normale cu același număr de atomi de carbon. De exemplu, izoparafinele cu număr mare de atomi de carbon în moleculă sunt lichide, pe când cele normale cu același număr de atomi de carbon în moleculă sunt solide. Începând cu cetanul (hexadecanul) $C_{16}H_{32}$, alcanii superiori sunt solizi la temperatura normală (intră în compoziția parafinei obișnuite sau cerezinei).

În combustibili există și hidrocarburi ciclice unde atomii de carbon formează lanțuri închise: cicloalcani sau naftene și hidrocarburi aromatice. Cicloalcanii sunt hidrocarburi ciclice cu cinci sau șase atomi de carbon în ciclu (ciclopentan și ciclohexan), iar hidrocarburile aromatice conțin trei duble legături conjugate într-un ciclu de șase atomi de carbon (benzenul). Hidrocarburile aromatice, deși conțin trei duble legături chimice în ciclu, nu manifestă caracter nesaturat. Aceste cicluri saturate și nesaturate se pot lega între ele formând hidrocarburi policiclice. În general, de cicloalcani și de nucleele aromatice se leagă grupe alchilice ramificate sau neramificate (normale).

Benzine. Motoarele cu aprindere prin scânteie necesită combustibili cu volatilitate mare, care se aprind ușor, proprietăți caracteristice hidrocarburilor care au punctul de fierbere în intervalul de la 0 la 200 °C.

Benzinele obținute prin procedee moderne - reformare catalitică, alchilare, izomerizare - practic nu conțin substanțe dăunătoare motorului. La folosirea benzinelor comerciale trebuie să se țină cont de conținutul în sulf, care este limitat la valori mici, astfel încât să nu dăuneze motorului după o funcționare îndelungată și să nu dăuneze mediului înconjurător.

În benzine se găsesc hidrocarburi începând cu butanul (normal butan, izobutan, butene) și diferiți alcani cu până la 10-12 atomi de carbon în moleculă..

Motorine. Motoarele cu aprindere prin compresie *(m.a.c.)* necesită combustibili cu temperaturi joase de autoaprindere, cu puncte de fierbere relativ ridicate, proprietăți care le posedă hidrocarburile cu masă moleculară mare. Deoarece, prin construcția și funcționarea m.a.c. arderea este precedată de descompunerea termică a combustibilului, sunt de preferat hidrocarburi sensibile la temperatură - care se aprind ușor- cum sunt cele parafinice.

Combustibilii pentru m.a.c. sunt foarte variați, de la fracțiuni de petrol lampant pînă la rezidurile de distilare. În cazul motoarelor rapide cu turații până la 4500 rot/min se folosesc combustibili uşori, cu ardere rapidă, combustibilii grei reziduali ard în motoarele relativ lente, cu turații sub 300 rot/min.

Motorinele au în compoziție hidrocarburi cu puncte de fierbere între 200 şi 400 °C (parafine, naftene şi aromatice mai ales sub formă de molecule mixte, În compoziția motorinelor intră şi compuşi cu sulf, oxigen, azot eventual chiar cu diferite elemente metalice dar în proporții foarte mici. Tot în proporții foarte mici sunt şi hidrocarburi nesaturate (olefine).

În compoziția combustibililor diesel grei intră fracțiuni din toate procesele de prelucrare a țițeiului. Prin moderinizarea prelucrării țițeiurilor, distilatele rezultate direct din țiței intră în proporții din ce în ce mai mici în compoziția acestor combustibili.

14.1.2. Caracteristicile fizico-chimice ale combustibililor lichizi

Combustibilii lichizi au cea mai largă utilizare şi se obțin aproape în totalitate din țiței şi produsele obținute prin prelucrarea acestuia. Se adaugă la aceştia şi cei obținuți pe cale sintetică cum ar fi benzina sintetică, uleiurile de gudron, păcuri de petrol sintetic.

Țițeiul este materia primă cea mai importantă pentru producerea carburanților, uleiurilor minerale, a parafinii şi asfaltului. Țițeiul este un lichid de culoare închisă cu densitatea mai mică decât apa. Este format dintr-un amestec complex de hidrocarburi gazoase, lichide şi solide şi din diverşi compuşi organici cu oxigen, azot şi sulf.

Combustibilii lichizi pot fi clasificați după procedeul de fabricație şi după destinație. Astfel, prin distilarea primară a petrolului obținem benzină, petrol lampant, motorină şi păcură.

Combustibilii lichizi sunt amestecuri de hidrocarburi. Compoziția lor este formată din compuşi care conțin: carbon, hidrogen, oxigen, precum şi compuşi cu sulf, azot, oxizi de vanadiu, nichel, fier, aluminiu şi impurități. În afară de carbon şi hidrogen care influențează pozitiv calitatea energetică, ceilalți compuşi prezintă inconveniente.

Fracțiunile de la distilare sunt: *benzina uşoară* care conține un amestec de hidrocarburi cu 5 până la 8 atomi de carbon, distilând de la 30-150 °C; *benzina grea* care este formată din hidrocarburi cu 7 până la 10 atomi de carbon şi distilă între 140-190 °C; *white-spirit* care conține amestecul de hidrocarburi C_8-C_{12} şi distilă între 190-200 °C; *petrolul lampant* conține C_{10}-C_{15} şi distilă între 210-270 °C, *motorina* conține C_{12}-C_{20} şi distilă între 270-370 °C iar *păcura* conține un amestec de hidrocarburi cu peste 18 atomi de carboni în moleculă, ea este reziduu distilării.

Combustibilii lichizi datorită întrebuinţării lor trebuie să îndeplinească o varietate de cerinţe şi în funcţie de acestea caracteristicile lor fizico-chimice se împart în trei mari grupe:

a) caracteristici care influenţează calităţile energetice şi funcţionarea într-un regim stabil al motoarelor;

b) caracteristici care influenţează uzura motorului;

c) caracteristici care influenţează manipularea şi depozitarea combustibililor.

a) Caracteristicile care influenţează calităţile energetice şi funcţionarea într-un regim stabil al motoarelor, depind în cea mai mare măsură de pulverizarea, vaporizarea, autoaprinderea şi arderea combustibililor.

Vaporizarea unui combustibil se apreciază prin compoziţia pe anumite fracţiuni ale acestuia. Vaporizarea este *procesul fizic de trecere a unui lichid în vapori (gaz) sub acţiunea căldurii.* Gradul de vaporizare influenţează pornirea rapidă a motoarelor, economicitatea şi uzura acestora, funcţionarea lor stabilă şi liniştită cât şi continuitatea alimentării cu combustibil.

În cazul combustibililor, volatilitatea este strâns legată de natura hidrocarburilor componente.

Combustibilii lichizi sunt formaţi dintr-un amestec perfect omogen de hidrocarburi care au diferite temperaturi de fierbere. Prin distilarea fractionată a acestora se determină compoziţia lor fracţionată, distilare ce ne dă indicaţii cu privire la volatilitatea şi omogenitatea produsului.

Datele obţinute se înscriu pe un grafic ml = f($t_{fierbere}$) şi se obţine *curba de distilare a combustibilului* (Fig. 14.1.). Aspectul curbei ne arată cât este de omogen combustibilul. Un combustibil neomogen nu se evaporă la fel în orice condiţii de temperatură.

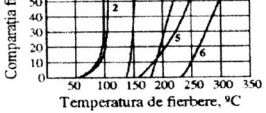


Fig. 14.1. Curbele de distilare a unor combustibili lichizi.1-benzină de aviaţie 2-benzină de turism 3- white-spirit 4-petrol lampant
5- petrol pentru tractoare 6- motorină.

Temperaturi caracteristice sunt considerate cele corespunzătoare distilării a 10% din volumul inițial, 50% și 90% care se notează cu $t_{10\%}$, $t_{50\%}$, $t_{90\%}$, temperaturi ce interesează pentru buna funcționare a motorului. Astfel, cu cât temperatura la care distilă 10% din combustibil este mai joasă, cu atât pornirea motorului pe timp rece (iarna) va fi mai ușoară.

În cazul motoarelor cu aprindere prin scântei, în cilindrul motorului se introduce o anumită cantitate de amestec carburant; aer plus benzină, în proporții determinate și sub formă de vapori pentru a avea loc aprinderea. Dacă temperatura la care distilă 10% din benzină este prea mare, va intra mai puțină benzină sub formă de vapori. De aceea, la pornire se utilizează șocul, prin aceasta se introduce forțat mai multă benzină. Dar acest procedeu folosit prea des este dăunător, deoarece prin surplusul de benzină o parte se evacuează pe țeava de eșapament iar alta condensează pe cilindru și diluează uleiul, intrând în baia de ulei pe care îl degradează micșorându-i vâscozitatea, punând în pericol ungerea corectă a motorului.

Temperatura la care distila 50% din volumul combustibilului exercită o anumită influență asupra bunului mers al motorului și anume: aceste fracțiuni medii influențează calitatea amestecului de carburant în cazul unui motor încălzit, conducând la o funcționare stabilă a motorului cât și o trecere ușoară de la regimul de mers în gol la regimul de turație mijlocie.

Un combustibil cu un conținut mare de fracțiuni grele produce o ardere mai lentă, o funcționare mai liniștită a motorului. În schimb arderea este incompletă și deci neeconomică; apare fum în gazele de evacuare și depuneri mari de cocs și calamină care au o acțiune corozivă asupra segmenților și cilindrului.

Presiunea de vapori a unui combustibil depinde de presiunea de vapori a fiecărui component în parte cât și de proporția fracțiunilor ușoare din amestecul respectiv. Ea crește odată cu creșterea conținutului în fracțiuni ușoare și scade cu creșterea temperaturii de distilare.

O presiune de vapori mare favorizează pornirea și încălzirea rapidă a motorului dar în același timp produce formarea dopurilor și duce la un consum specific crescut de combustibil cât și pierderi de combustibil în timpul depozitării și manipulării lui.

Tensiunea superficială este o altă caracteristică pe care trebuie să o avem în vedere în exploatarea combustibililor. Se numește tensiune superficială sau coeficient de tensiune superficială, *lucrul mecanic necesar pentru mărirea suprafeței lichidului cu* $1m^2$. Fenomenul se manifestă prin micșorarea suprafeței libere a lichidelor până la anumite limite.

Tensiunea superficială a combustibililor lichizi depinde de natura hidrocarburilor ce compun combustibilul, de temperatură și presiune.

Valoarea tensiunii superficiale crește cu creșterea masei moleculare și ea influențează pulverizarea combustibilului. Cu creșterea tensiunii superficiale

creşte diametrul particulei de combustibil, ca atare finețea şi omogenitatea pulverizării se înrăutățesc.

Aşa se explică de ce motorinele cu un conținut mare de hidrocarburi parafinice sunt de preferat celor cu hidrocarburi aromatice.

Temperatura de autoaprindere este una din principalele caracteristici a combustibililor utilizați la motoarele cu aprindere prin compresie (motorine, petroluri). *Temperatura de autoaprindere este temperatura minimă la care combustibilul se aprinde fără intervenția unei surse din afară.*

În cazul motoarelor cu aprindere prin scânteie, autoaprinderea este de nedorit, în timp ce la motoarele cu aprindere prin compresie trebuie să se utilizeze combustibili care se aprind uşor.

Valoarea temperaturii de autoaprindere depinde de stabilitatea termică şi stabilitatea la oxidare a hidrocarburilor ce compun combustibilul. *Cea mai mare temperatură de autoaprindere o au hidrocarburile aromatice şi cea mai joasă temperatură o au hidrocarburile parafinice (alcanii).*

Temperatura de autoaprindere a combustibililor lichizi scade cu creşterea presiunii aerului (Fig.14.2.).Pentru aceeaşi presiune a aerului, benzenul are o temperatură de autoaprindere mai mare decât a benzinei şi motorinei, aceasta deoarece molecula de benzen are un număr mai mic de atomi de carbon şi o stabilitate termică mai mare.

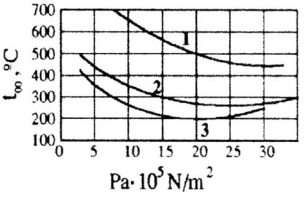


Fig. 14.2. Variația temperaturii de autoaprindere a combustibililor cu presiunea.1-benzen; 2-benzină; 3-motorină.

Moleculele cu un număr mare de atomi de carbon, cum este motorina, se crachează mai uşor şi se oxidează mai repede.

Deoarece între temperatura de autoaprindere şi durata întârzierii la aprindere sunt legături strânse, se poate aprecia calitatea unui combustibil la autoaprindere după valoarea temperaturii de autoaprindere.

Cifra octanică - este una din caracteristicile importante ale benzinelor.

Pentru a îmbunătăți indicii economici ai motoarelor cu aprindere prin scânteie, trebuie mărit raportul de compresie. Prin mărirea acestui raport (care măreşte randamentul motorului) apare fenomenul detonației care este însoțit de

supraîncălzire şi pierdere de putere, funcţionarea motorului este zgomotoasă, se micşorează economicitatea şi durabilitatea motorului.

Tendinţa de detonaţie a benzinelor este dată de natura hidrocarburilor componente; astfel, cele aromatice, izoparafinele şi naftenele cu ramificaţii complexe sunt cele mai rezistente la detonaţie, în timp ce alcanii normali sunt cei mai detonanţi. Cicloalcanii şi alcanii puţin ramificaţi au rezistenţă intermediară. Criteriul principal de determinare a calităţii antidetonante a benzinelor îl reprezintă cifra octanică (C.O.) care se determină prin compararea benzinei cu un combustibil etalon. Acesta este un amestec de izooctan (C_8H_{18}) foarte rezistent la detonaţie, căruia convenţional şi s-a atribuit C.O.=100 şi n-heptanul (C_7H_{16}) care detonează foarte uşor, căruia convenţional i s-a atribuit C.O.=0.

Cifra octanică reprezintă procentul în volume de izooctan dintr-un amestec de izooctan cu n-heptan, amestec care are aceeaşi sensibilitate la detonaţie ca şi combustibilul de încercat, determinarea făcându-se în aceleaşi condiţii standard de încercări. De exemplu, dacă benzina încercată detonează identic ca un amestec format din 90% izooctan şi 10% n-heptan, cifra octanică a benzinei este de 90.

Cifra octanică la noi în ţară se determină prin mai multe metode: metoda "Motor" (C.O./M); metoda "Research" (C.O./R); metoda de drum (C.O./D).

Motoarele sunt construite pentru anumite cifre octanice ale benzinelor deoarece lucrează la anumite rapoarte de compresie şi utilizarea unei benzine cu CO mai mare decât cea prescrisă nu aduce avantaje funcţionale esenţiale, iar costul combustibilului folosit creşte nejustificat.

Cifra cetanică exprimă gradul de detonaţie a motorinelor. Hidrocarburile ce compun motorinele trebuie să se oxideze uşor şi să formeze produşi de oxidare incompletă, astfel încât autoaprinderea să se producă la o valoare redusă a întârzierii la autoaprindere.Alcanii au cifra cetanică cea mai ridicată, iar aromaticele cea mai scăzută, hidrocarburile naftenice ocupă o poziţie intermediară. Ramificarea catenei laterale a hidrocarburilor naftenice micşorează cifra cetanică. .Creşterea numărului de cicluri aromatice într-o moleculă produce scăderea cifrei cetanice, iar lungirea catenei laterale o măreşte. Catenele laterale drepte sunt mai favorabile decât cele ramificate.

Cifra cetanică are o mare influenţă asupra economicităţii, asupra durabilităţii şi a funcţionării liniştite sau trepidante a motorului. Ea se determină prin compararea cu un combustibil etalon format dintr-un amestec de cetan ($C_{16}H_{34}$) căruia convenţional i s-a atribuit C.C.=100 cu o rezistenţă redusă la autoaprindere şi metilnaftalină ($C_{11}H_{10}$) hidrocarbură aromată cu rezistenţă mare la autoaprindere căruia convenţional i s-a atribuit C.C.=0.

Cifra cetanică reprezintă procentul în volume de cetan normal dintr-un amestec de cetan şi metilnaftalină, amestec care are aceeaşi sensibilitate la autoaprindere cu combustibilul de încercat. De exemplu, dacă motorina de

încercat se autoaprinde la fel ca amestecul format din 50% cetan şi 50% - metilnaftalină, înseamnă că are C.C.=50.

Indicele Diesel este, de asemenea, o caracteristică importantă pentru aprecierea sensibilităţii la autoaprindere a combustibililor folosiţi în motoarele Diesel. El poate fi determinat pe baza monogramei (Fig. 14.3.) cât şi prin calcul, când se utilizează formula:

$$\text{Indice Diesel} = \frac{D \cdot A}{100}$$

unde: D = densitatea în grade A.P.I.; A = punctul de anilină în grade Fahrenheit.

Punctul de anilină este temperatura minimă la care anilină proaspăt distilată se dizolvă complet într-un volum egal de combustibil (motorină). Temperatura de dizolvare a anilinei depinde de conţinutul de hidrocarburi aromatice;cu cât acest conţinut este mai mic cu atât temperatura de dizolvare este mai mare.

Indicele Diesel are valori definite şi acestea cu cât sunt mai mari cu atât sensibilitatea la autoaprindere a motorinei este mai mare (pentru motorinele româneşti acesta variază între 51 şi 76), deci o antidetonanţă mare. El se bazează pe relaţia dintre densitatea şi punctul de anilină pe de o parte şi conţinutul în aromate şi parafine pe de altă parte; densitatea este cu atât mai mică şi punctul de anilină mai mare cu cât caracterul combustibilului este mai parafinos.

Între cifra cetanică a motorinei şi indicele Diesel există o concordanţă corespunzătoare (Fig.14.3.); cu ajutorul indicelui Diesel se poate determina C.C. a motorinelor după relaţia:

$$C.C. = 0{,}666 I.D. + 0{,}1224\ t_m - 19{,}824$$

unde: t_m - temperatura medie de fierbere a combustibilului în °C.

Densitatea combustibililor lichizi variază între limite înguste în funcţie de hidrocarburile componente. Ea creşte proporţional cu numărul atomilor de carbon din molecula hidrocarburilor componente (Tabelul 14.1.).

Tabelul 14.1. Variaţia densităţii combustibililor lichizi româneşti

Combustibilul	Densitatea d_4^{20}, kg/m^3
Benzină	0,682 - 0,767
Petrol	0,755 - 0,874
Motorină	0,820 - 0,910
Păcură	0,890-1,000

$$A.P.I. = \frac{141,5}{d^{15,56}_{15,56^0C}}$$

$$A = \frac{9}{5}t^0C + 32$$

sau

$$A = \frac{9}{5}(273,15 + t^0C)K + 32$$

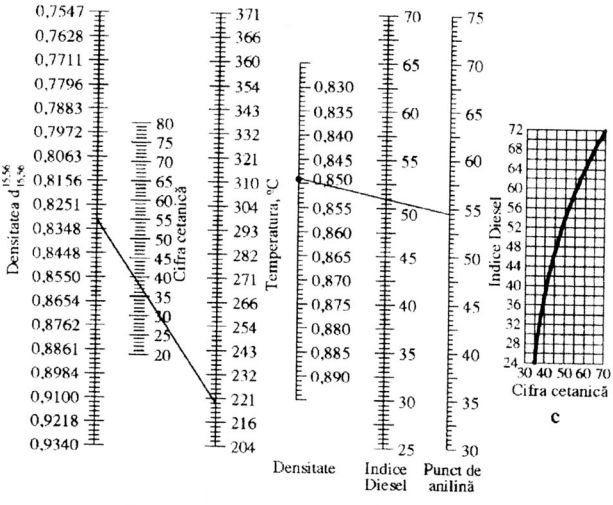


Fig. 14.3. Monograme de calcul a cifrei cetanice (a) şi a indicelui Diesel (b). Relaţia între cifra cetanică şi indicele Diesel (c).

Densitatea influenţează rezistenţa la autoaprindere, compoziţia fracţionată şi puterea calorifică. Ea creşte odată cu creşterea fracţiunilor grele din combustibili: alcanii au densitatea cea mai mică iar aromatele cea mai mare.

Vâscozitatea este una din caracteristicile de care depind alimentarea cu combustibil cât şi formarea amestecului în motor. Vâscozitatea este proprietatea fluidelor de a se opune tendinţei de deplasare relativă a straturilor componente, datorită forţelor de atracţie intermoleculare. Cu cât forţele de frecare interioare

ce iau naştere în structurile ce se deplasează reciproc sunt mai mari, cu atât fluiditatea este mai mică iar vâscozitatea mai mare.

Vâscozitatea poate fi absolută - dinamică şi cinematică - şi relativă sau convenţională Engler (Europa), Redwood (Anglia) sau Saybolt (S.U.A.).

Vâscozitatea dinamică η este raportul dintre tensiunea tangenţială internă de frecare şi gradientul de viteză pe direcţia perpendiculară la deplasare.

$$\eta = \frac{F}{(W_1 - W_2)s/h}$$

Modelul schematic este dat de figura 14.4. în care se consideră două straturi plane paralele de lichid P_1 şi P_2 având suprafaţa S aşezate la distanţa h.

Unitatea de măsură este poise-ul în sistemul C.G.S. şi valorează o dynă secundă pe cm^2 iar în sistemul internaţional N- s/m^2.

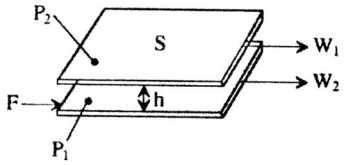


Fig. 14.4. Modelul pentru definirea vâscozităţii dinamice a combustibililor şi lubrifianţilor.

Se aplică o forţă F stratului P_1 ca să se deplaseze cu viteza W_1, atunci stratul P_2 se va deplasa cu o viteză mai mică W_2 din cauza frecării interioare dintre cele două straturi.

Vâscozitatea cinematică γ a unui combustibil este raportul dintre vâscozitatea dinamică şi densitatea sa la aceeaşi temperatură.

$$\gamma = \frac{\eta}{d}$$

Unitatea de măsură este stokes-ul, cm^2/s în C.G.S. şi m^2/s în SI. Vâscozitatea relativă Engler este raportul dintre timpul de curgere a 200 cm^3 combustibil la temperatura dată şi timpul de curgere a aceluiaşi volum de apă distilată la 20°C în vâscozimetrul Engler.

Vâscozitatea Saybolt şi Radwood este timpul de curgere a 60 şi respectiv 50 cm^3 combustibil prin vâscozimetrul Saybolt respectiv Radwood.

Punctele de congelare şi de tulburare a combustibililor prezintă importanţă pentru acei combustibili ce conţin fracţiuni grele (motorina) şi influenţează alimentarea pe vreme rece a motorului cu combustibil şi depozitarea acestuia.

Punctul de congelare este temperatura la care un combustibil încetează de a mai curge când este răcit. Aceasta depinde de natura hidrocarburilor componente: alcanii au cele mai înalte temperaturi de congelare.

Punctul de tulburare este temperatura la care se observă apariția unor particule solide fine. El este de obicei cu 5-6°C mai mare decât temperatura de congelare.

b) Caracteristicile care influențează uzura motoarelor se referă la proprietățile corozive și de puritate ale combustibililor: conținutul în sulf, aciditatea minerală, alcalinitatea și aciditatea organică, conținutul în apă, conținutul de cenuşe și impuritățile mecanice.

Conținutul în sulf al combustibilului variază în funcție de țiței de la 0,01-8%. Sulful se găseşte liber sau combinat manifestând o acțiune corozivă asupra cilindrilor, de asemenea, măreşte viteza de îmbătrânire a uleiurilor, creşte indicile de cocs contribuind la mărirea depunerilor de calamină pe pistoane și pe cilindrii precum și depunerile de gume în filtrele de ulei. S-a constatat de asemenea și o scădere a C.O. a benzinei ce conține sulf.

De exemplu conținutul în sulf creşte de la 0,05% la 0,4%, C.O./R scade cu cca.20.

S-a dovedit experimental că acțiunea corozivă a sulfului este mai mare la pornirea motorului deoarece, la temperaturi scăzute se formează acid sulfuric și sulfuros în cantități mai mari.

Aciditatea minerală, alcalinitatea și aciditatea organică a combustibililor sunt factori care produc coroziunea pieselor cu care sunt în contact deoarece acționează chimic sau electrochimic cu aceştia.

Prezența în combustibili a unor acizi minerali sau hidroxizi se datorește proceselor de fabricație a acestora și ei corodează intens piesele motorului. Acizii organici liberi au o slabă acțiune corozivă. Aciditatea produselor petroliere poate să apară sau să crească și prin procesele de oxidare care au loc în timpul încălzirii și întrebuințării lor. Standardele de calitate, pentru a preveni coroziunea înaintată, cer ca benzinele, petrolurile și motorinele să fie lipsite complet de alcalinitate și aciditate.

Conținutul în apă al combustibilului este dăunător deoarece micşorează puterea calorică, micşorează puterea motorului; acesta porneşte greu mai ales pe timp de iarnă. Din aceste motive standardele nu admit prezența apei în benzine, motorine și petrol.

Cenuşa este reziduul rezultat prin arderea combustibililor și provine din compuşi anorganici nevolatili antrenați din rocă la extracția țițeiului. Cei mai periculoşi sunt V_2O_5; Fe_2O_3; SiO_2 care au o acțiune corozivă puternică.

Impuritățile mecanice sunt prezente în combustibil sub formă de praf, nisip sau rugină și ele apar mai ales la transport. Ele produc uzura rapidă a tuturor suprafețelor în mişcare și pot fi înlăturate prin decantare sau filtrare.

c) Caracteristicile care influențează transportul, depozitarea și manipularea combustibililor sunt: conținutul de gume, cifra de iod, punctul de inflamabilitate, culoarea, electrizarea combustibililor.

Gumele sunt substanțele rezultate după evaporarea completă a hidrocarburilor volatile din produsele petroliere albe. Acestea se formează în timpul transportului, al depozitării și manipulării combustibililor când aceștia sunt în contact cu oxigenul atmosferic care produce reacții de oxidare în lanț cu depuneri gelatinoase și de compuși acizi corozivi.

Cifra de iod caracterizează conținutul în hidrocarburi nesaturate și se exprimă în grame iod absorbit de 100g combustibil (motorină). Ea caracterizează stabilitatea la depozitare a motorinelor.

Punctul de inflamabilitate, reprezintă temperatura minimă la presiune normală la care vaporii de la suprafața combustibilului se aprind în contact cu o flacără. Aceasta caracterizează siguranța depozitării, transportului și manipulării combustibililor și depinde de compoziția fracționată.

Culoarea este o proprietate fizică care ne poate spune despre puritatea, vechimea și compoziția combustibililor. O benzină galbenă este insuficient rafinată sau depozitată în condiții proaste.

14.1.3. Îmbunătățirea calității combustibililor lichizi

Ameliorarea caracteristicilor de exploatare a combustibililor prin aditivare este o metodă utilizată destul de des. Aditivii se adaugă în proporție de 0,4-6%.

Aditivi pentru benzine. Benzinelor li se adaugă următorii aditivi: *Aditivi antidetonați* ca tetraetilul de plumb $Pb(C_2H_5)_4$ care este un lichid toxic, incolor, vaporii lui au un gust dulceag. Tetraetil plumbul dă naștere prin combustie în prezența sulfului din benzine la oxid de plumb și sulfat care se depun sub forma unui strat cenușiu pe bujii și supape. Acțiunea tetraetilplumbului (TEP) se bazează pe inhibarea lanțului reacțiilor de oxidare premergătoare combustiei care provoacă detonația. Agentul antidetonant propriu-zis se presupune a fi oxidul de plumb care rezultă din TEP prin descompunere în camera de ardere a motorului. Eficacitatea lui este foarte mare; este suficientă aproximativ o moleculă la 100000 de molecule de hidrocarburi din benzină. Concentrația TEP variază între 0,8 ml/l în benzinele pentru automobile și 1,5 ml/l în benzinele de aviație. Este recomandat ca TEP în benzine să fie cât mai puțin pentru evitarea poluării atmosferei. Pentru a nu se depune pe bujii și supape, oxid și sulfat de plumb, se folosește în amestec cu dibromură și diclorură de etilen cu care se formează dibromură și diclorură de plumb, săruri volatile începând cu temperatura de 870 °C când părăsesc cilindrii

motorului odată cu gazele de evacuare. Acest ameste de TEP cu celelate săruri, denumit lichid etilic, pentru benzina de automobil, are următoarea compoziție:

Substanța	% în greutate
Tetraetilplumb	61,48
Dibromură de etilen	17,86
Diclorură de etilen	18,81
Colorant, inhibitor, etc.	1,85

În cazul lichidului etilic pentru benzina de aviație, diclorură de etilen se înlocuiește cu dibromură de etilen care este mai volatilă și permite să se elimine mai ușor plumbul din cilindrii motorului.

Un alt antidetonant pentru benzine îl constituie tetrametilul de plumb $Pb(CH_3)_4$ utilizat din 1960. Acțiunea lui este mai eficace la benzinele cu un conținut mare de aromate cu cifră octanică mare. Acesta este mai stabil, un cost mai mare cu 27% decât tetraetilul de plumb. De aceea acești doi aditivi sunt utilizați în amestec.

Inhibitori de oxidare sunt derivați alchilici ai fenolilor, aminofenolilor și fenilendiaminelor. Cel mai mult folosit este diterțbutilparacrezolul (Topanol). Există două categorii de inhibitori de oxidare: diamine aromatice și alchilfenoli. Rolul inhibitorilor de oxidare este de a împiedica degradarea hidrocarburilor și pentru a inhiba reacțiile cu radicali liberi.

Aditivi polifuncționali se obțin din substanțe tensioactive pe care se grefează grupe fosforice convenabile astfel încât pot funcționa ca detergenți, inhibitori de coroziune, agenți contra gheței și chiar pentru modificarea depunerilor din camera de combustie.

Aditivul care conține hidrocarbilamină reduce fumul precum și concentrația hidrocarburilor nearse și a oxidului de carbon din gazele de la eșapament. El are acțiune detergentă asupra carburatorului și supapelor, iar în anumite condiții de funcționare a motorului, ar reduce și consumul de benzină. Dintre aditivii polifuncționali cunoscuți sunt: un produs pe bază de amine ale unor alchilfosfați, un amestec de dimetilamină și crezildifenilfosfat sau amestecuri de amine grase substituite. Proporțiile recomandate pentru acești aditivi variază de la 20 la 360 ppm.

Aditivi pentru motorine. Cei mai importanți aditivi pentru motorine care sunt folosiți la noi în țară sunt:

Aditivi pentru cifra cetanică - sunt utilizați în scopul accelerării proceselor se oxidare și care măresc sensibilitatea la autoaprindere favorizând procesul de ardere și pornirea ușoară a motorului. În acest scop sunt utilizați peroxizii (peracrilați și permetacrilați) precum și azotații. Un adaos de 0,05% peroxid mărește C.C. cu 13—18 unități iar un adaos de 1,5% azotați cu 17-23 unități.

Cele mai eficace substanțe pentru îmbunătățirea cifrei cetanice sunt: tionitriții, cloropicrinele, nitrații și nitriții de amil, peroxidul de acetil, etc. De

exmplu, în cazul unei motorine cu cifra cetanică 44, prin adăugarea unei cantități de 1,5 % de diverși nitrați s-a observat creșterea cifrei cetanice cu 17 până la 23 unități. Peroxizii măresc și mai mult cifra cetanică, de exemplu cu un adaos de numai 0,5 % cifra cetanică va crește cu 13 - 18 unități.

Aditivii pentru cifra cetanică se folosesc pe scară mică, deoarece proporția necesară este relativ mare, iar prețul de cost ridicat. Majoritatea substanțelor în cauză sunt volatile, prezintă pericol de explozie și afectează defavorabil unele proprietăți ale motorinelor.

Aditivi anticongelanți se adaugă motorinelor parafinice. Dintre aceștia cei mai utilizați sunt de tipul alchilnaftalinei și poliesterilor metacrilici cunoscute sub denumirile comerciale: Paradyne-20 și Acriloid-15, Paragel, Paraflow și Santopour.

14.2. Lubrifianți

14.2.1. Aspecte generale

Lubrifianții sunt materiale care au rolul, în principal, de a reduce forța de frecare care apare între două suprafețe în contact aflate în mișcare relativă, forță care se opune deplasării. Această forță de frecare se datorește asperităților suprafețelor cât și forțelor de atracție moleculară dintre aceste suprafețe.

Pentru reducerea forței de frecare este necesar ca între cele două suprafețe să se interpună un al treilea corp lipsit de asperități și cu forțe de frecare internă cât mai mici. Cel mai bine corespund din acest punct de vedere fluidele, dintre acestea cu rezultate bune sunt utilizați lubrifianții, unsorile consistente și chiar unele gaze (aerul și hidrogenul pentru turații mari, 100.000 rot./minut). Lubrifianții se clasifică în:

- uleiuri care la temperatura ordinară sunt lichide;
- unsori consistente care la temperatură ordinară sunt semifluide, plastice, vâscoase, deformabile și care nu curg.

Uleiurile animale și vegetale deși au proprietăți de ungere bune, nu sunt utilizate, deoarece se oxidează ușor și au costuri ridicate.

Uleiurile utilizate în funcție de metoda de obținere pot fi:

- uleiuri minerale (din produse petroliere);
- uleiuri sintetice obținute pe cale sintetică.

Uleiurile minerale se obțin din păcură, prin distilare la vid a acesteia urmată de o rafinare.

Distilarea la vid a păcurei în prezența vaporilor de apă, se realizează fără descompunerea hidrocarburilor, obținându-se trei fracțiuni de uleiuri (ușoare, mijlocii și grele) care în funcție de natura chimică a păcurei vor fi de tip parafinos, naftenic, asfaltos sau mixt.

Prin rafinarea acestor fracțiuni se îndepărtează hidrocarburile nesaturate, substanțele asfalto-rășinoase, parafinele solide, acizii naftenici care înrăutățesc calitățile uleiurilor.

Trebuie menționat că pentru obținerea unui ulei de bună calitate se folosesc mai multe metode de rafinare după care uleiul se redistilă obligatoriu.

Uleiurile sintetice fabricate prin polimerizare (hidrocarburi nesaturate, esteri, siliconi) prezintă calități superioare și nu mai sunt rafinate.

14.2.2. Proprietăți fizico-chimice ale lubrifianților lichizi

Calitatea unui ulei depinde de structura lui chimică și este în strânsă legătură cu natura țițeiului din care a fost obținut, cu procedeul de obținere și cu aditivii care se adaugă ulterior.

Cele mai importante proprietăți ale lubrefianților sunt:

- Proprietăți lubrefiante și de curgere: onctuozitatea și vâscozitatea, punctul de congelare și cel de început de cristalizare:
- Proprietăți legate de comportarea la temperaturi mari: inflamabilitatea, temperatura de aprindere, stabilitatea termică, conductibilitatea termică;
- Stabilitatea de oxidare, acțiunea corozivă și puritate:
- Proprietăți tensioactive (tensiune superficială, tensiune interfacială, spumare);
- Proprietăți electrice (constanta dielectrică, încărcarea electrostatică);
- Proprietăți optice (culoare, indice de refracție, fluorescență).

Onctuozitatea sau puterea de ungere este proprietatea lubrefianților lichizi și semisolizi de a forma pe suprafețele metalelor pelicule rezistente, aderând pe aceste suprafețe și în acest mod împiedicând frecarea uscată dintre piesele metalice în mișcare. Aceste pelicule se formează în urma fenomenului de adsorbție și chemosorbție ce depind de starea energetică a corpurilor în contact cât și de natura și starea materialelor mediilor respective.

Forțele de aderare reciprocă a moleculelor sau de adsorbție a moleculelor sunt de natură electrostatică sau provin din rezonanța câmpurilor electrodinamice generate de electronii așezați pe învelișurile electronice ale atomilor. Astfel, între metal și moleculele lubrifiantului (polare sau nepolare) se stabilesc forțe van der Waals. În același timp între metal și moleculele chemosorbite de lubrifiant se formează legături chimice destul de puternice.

De fapt onctuozitatea se datorește prezenței în ulei a unor substanțe cu molecule active, care în urma polarizării se orientează cu capătul catenei încărcată negativ către suprafața metalului încărcată pozitiv, formând în acest mod un strat de lubrifiant bine adsorbit pe suprafața metalică.

Substanțele care se concentrează selectiv la suprafața de contact cu metalul sunt: acizii grași oleic și stearic ($C_{17}H_{33}$-COOH, $C_{17}H_{35}$-COOH); aminele primare (R-NH_2), esterii, săpunurile, alcoolii și fenolii. Aceste substanțe

polare împreună cu unii compuşi organici ai sulfului, clorului şi fosforului sunt chemiosorbiţi formând stratul superficial de molecule adsorbite.

În acest strat monomolecular, moleculele polare se aşează cu partea polară (-COOH,-NH_2,-OH etc.) către suprafaţa metalului iar partea nepolară sau mai puţin polară (R-) către interiorul masei proprii în care se dizolvă (lubrifiant) (Fig. 14.5.) a cărui grosime poate atinge 100-200 A. Vâscozitatea reprezintă rezistenţă la curgere, adică frecare internă a unui fluid care apare intre moleculele sale când acestea se deplasează unele faţă de altele sub acţiunea unei forţe exterioare.

Între aceste straturi limită există o zonă de orientare a moleculelor libere, iar la marginea inferioară a straturilor limită se produce frecarea.

S-a constatat experimental, că rezistenţa peliculei de lubrifiant este strâns legată de proprietăţile grupelor active şi ca atare frecarea depinde în cea mai mare măsură de calitatea radicalului de hidrocarbură. Cu creşterea temperaturii scade rezistenţa peliculei de lubrifiant, scade şi grosimea stratului de molecule orientate către suprafaţa metalului.

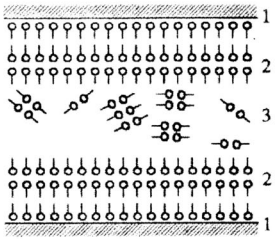


Fig. 14.5. Structura peliculei de ulei: 1.suprafeţele metalice în mişcare; 2. structuri limită;3.regiunea de orientare a moleculelor libere.

Vâscozitatea este o proprietate importantă a uleiurilor, deoarece de ea depinde formarea peliculei fluide între suprafeţele metalice în mişcare. O valoare prea mare a vâscozităţii determină un consum mare de energie prin frecare, iar o valoare prea mică nu asigură stratul de ulei necesar frecării lichide.

Vâscozitatea poate fi: **dinamică** sau **absolută,** η care se defineşte ca rezistenţa ce trebuie învinsă de două straturi de lichid cu suprafaţa de 1 cm^2 la o deplasare reciprocă cu viteza de lcm/s, se măsoară în poise P şi centipoise ($1cP=10^{-2}P$); **cinematică,** γ care este raportul dintre vâscozitatea dinamică şi densitatea absolută, se măsoară în stokes (St) şi centistokes ($1cSt = 10^{-2}St$); **relativă,** în unităţi convenţionale Engler, Saybold şi Redwood după autorul aparatului în care se determină.

Vâscozitatea variază cu temperatura, scade odată cu creşterea acesteia, deoarece în timpul încălzirii o parte din forţele van der Waals sunt distruse, ceea ce duce la o rezistenţă mai mică la frecare (Fig. 14.6.).

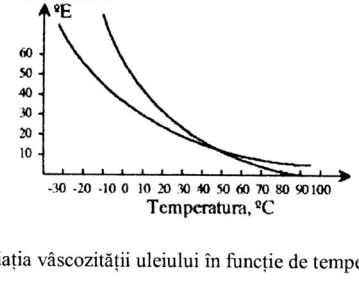


Fig. 14.6. Variaţia vâscozităţii uleiului în funcţie de temperatură.

Vâscozitatea uleiurilor creşte cu masa moleculară a hidrocarburilor, iar pentru aceeaşi masă moleculară creşte în ordinea: hidrocarburi parafinice, naftenice, aromatice. De asemenea, unele uleiuri degradate, datorită compuşilor de degradare cât şi particulelor metalice din ulei, au vâscozitate mare.

Punctul de congelare este considerată temperatura cea mai scăzută la care uleiul nu mai curge sub acţiunea gravitaţiei în condiţii standard.

Este importantă această proprietate, pentru mecanismele ce lucrează la temperaturi joase. Cantităţi mari de hidrocarburi parafinice, conduc la puncte de congelare ridicate.

Cele mai coborâte puncte de congelare le au uleiurile naftenice.

Temperatura de început de cristalizare este temperatura la care hidrocarburile parafinice din ulei încep să se separe sub formă de cristale şi apare o tulburare a acestuia. Prin scăderea temperaturii în continuare are lor solidificarea lentă a uleiului însoţită de creşterea vâscozităţii lui.

Stabilitatea la oxidare. în timpul lucrului, uleiul venind în contact cu oxigenul din aer au loc reacţii de oxidare al căror produşi sunt nedoriţi, deoarece au acţiune corosivă asupra suprafeţelor metalice cu care vin în contact.La temperaturi mari (peste 200°C) unele produse de oxidare se solidifică formând lacuri care perturbă funcţionarea normală a mecanismelor.

În timpul reacţiei de oxidare, hidrocarburile din ulei se degradează şi se pot obţine hidrocarburi cu molecule mai mici, mărind prin aceasta conţinutul în substanţe volatile sau, se pot obţine hidrocarburi cu molecule mai mari, mărind în acest mod conţinutul în răşini şi asfalturi.

De asemenea, prin oxidarea hidrocarburilor din ulei se pot obţine produşi oxigenaţi care măresc aciditatea uleiului. La temperaturi mai mari aceşti produşi (alcooli, acizi, aldehide, cetone) pot participa la reacţii de polimerizare şi policondensare, formând depuneri răşinoase.

Oxidarea uleiurilor este catalizată de lumină, de însăşi produsele de oxidare, de particulele metalice şi de oxizii metalici.

Fierul, cuprul şi plumbul măresc viteza de oxidare a uleiurilor, în timp ce prezenţa aluminiului şi a nichelului o scad.

Viteza de oxidare creşte cu mărirea suprafeţei de contact cu aerul, spre exemplu prin efectul spumării, de asemenea, ea creşte considerabil cu mărirea temperaturii peste 150 °C.

Se mai poate spune că în general oxidarea uleiurilor minerale creşte cu complexitatea moleculelor componente.

Procesul de oxidare a uleiurilor este un proces radicalic care decurge astfel:

Iniţiere:

$$RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$$
$$RH + O_2 \rightarrow R\text{-}OOH$$
$$ROOH \rightarrow RO + HO$$

Propagarea:

$$HO + RH \rightarrow R + H_2O$$
$$RO + RH \rightarrow R + ROH$$
$$R + O_2 \rightarrow R\text{-}O\text{-}O$$
$$R\text{-}O\text{-}O + RH \rightarrow ROOH + R$$

Întreruperea:

- efect de perete
- recombinarea moleculară

$$2R \rightarrow R\text{-}R$$
$$R + HO \rightarrow ROH$$
$$R + RO \rightarrow ROR$$

Substanţele obţinute în urma procesului de oxidare influenţează negativ toate proprietăţile uleiului şi anume: îl îngroaşă (măreşte vâscozitatea), apariţia acţiunii de corodare a metalelor cu care vin în contact, reduce rigiditatea electrică, favorizează depuneri răşinoase şi asfaltoase care înfundă sistemul de ungere, coboară temperatura de inflamabilitate, împiedică schimbul de căldură, formează emulsii stabile cu apa care înrăutăţesc transferul căldurii de frecare, închiderea culorii.

Spumarea uleiurilor în sistemele de curgere şi de transmisie a puterii poate avea efecte dăunătoare , termice şi mecanice. în acelaşi timp, datorită spumării, procesele de oxidare se accelerează datorită măririi suprafeţei de contact a lubrifiantului cu aerul din bulele de spumă. Spumarea şi stabilitatea spumei sunt favorizate de prezenţa în ulei a unor substanţe tensioactive care reduc tensiunea superficială.

Tendinţă mare de spumare o au uleiurile brute (nerafinate) şi cele oxidate. Unii aditivi (detergenţi, dispersanţi, etc.) ca şi particulele fine de

impurități mecanice rezultate în timpul degradării uleiului în motoare, favorizează spumarea. Uleiurile bine rafinate, proapete, nu spumează.

Emulsionarea uleiurilor apare când uleiurile se agită în prezența altor lichide cu care nu sunt miscibile, de exemplu, apa. Aceste emulsii se stabilizează prin adăugare de substanțe polare, rășini, stc. solubile în apă, care favorizează formarea de membrane coloidale care împiedică coagulare. In contact cu apa condensată din gazele de ardere din motor, în timpul funcționării sub temperatura de regim normal, uleiul poate forma emulsii vâscoase (depuneri moi) pe unele piese cu care vine în contact.

14.2.3. Îmbunătățirea calității uleiurilor prin aditivare

Ameliorarea caracteristicilor uleiurilor, pentru a răspunde exigențelor impuse de condițiile de exploatare, se face prin aditivare.

Uleiurile care conțin aditivi se numesc uleiuri compundate.

Aditivii sunt compuși organici sau organo-metalici care sunt solubili în uleiuri, conferindu-le acestora proprietăți care le fac utilizabile în condiții speciale. Aditivii sunt utilizați rațional, pentru a nu produce efecte negative. In general, sunt utilizați în proporție de 10-12%.

Un aditiv trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să fie solubil în ulei, să fie stabil la temperatura de lucru a uleiului, să influențeze pozitiv toate proprietățile uleiului.

Utilizarea aditivilor are următoarele avantaje: obținerea unor uleiuri cu proprietăți superioare, obținerea unor uleiuri superioare din materii prime inferioare, asigurarea ungerii optime a pieselor, mărirea duratei de funcționare a utilajelor, economie de materiale și combustibil.

Aditivii, după rolul ce-l au în procesul de îmbunătățire a calităților uleiurilor, se împart în aditivi care îmbunătățesc calitățile de ungere a uleiurilor și aditivi care păstrează calitățile uleiurilor în exploatare.

Aditivi pentru îmbunătățirea onctuozității, sunt substanțele cu polaritate mare și substanțele active din punct de vedere chimic.

Substanțele cu polaritate mare formează, datorită adsorbției pe suprafața pieselor, o peliculă orientată care împiedică frecarea uscată. Aceste substanțe se numesc aditivi de onctuozitate și se adaugă uleiurilor în proporție de 0,5-1%.

Cei mai utilizați aditivi de onctuozitate sunt: acizii grași (oleic, stearic), esterii acizilor grași (palmitatul de etil), uleiuri și grăsimi animale sau vegetale, compuși metalici (de Zn, Mo, W, săpunuri de plumb).

Substanțele active chimice, reacționează cu suprafața metalului formând pelicule cu proprietăți noi. Acestea se consumă în timpul exploatării. Substanțele utilizate pentru menținerea peliculei de ulei la presiuni mari se numesc aditivi antigripanți și ei se adaugă uleiurilor în proporție de 2-10%.

Cei mai utilizați aditivi antigripanți sunt: compușii organici cu sulf, fosfor și clor precum și grafitul coloidal și bisulfura de molibden coloidală care se introduc sub formă de suspensie.

Aditivi pentru îmbunătățirea vâscozității. Utilizarea acestor aditivi face ca vâscozitatea să nu fie influențată de temperatură. Pentru realizarea în practică a celei mai bune soluții care să fie și economică se folosesc polimeri cu masă moleculară și vâscozitate foarte mare. în acest mod se obțin amestecuri care au vâscozitatea mai mică decât media aritmetică a componenților.

Polimerii utilizați au molecula filiformă, lungă care se opune fluidizării uleiului pe măsură ce crește temperatura.

În acest scop sunt utilizați următorii polimeri: **poliizobutenele** cu masă moleculară de 15000-30000, au vâscozitate constantă până la 300 °C (573K) și sunt cunoscute sub denumirile comerciale de Oppanol, Paratone, Vistanex, Superol, Indopol, Izol, Hexanol; **polimetacrilații** cu masa moleculară de 5000-20000, cunoscuți sub denumirile comerciale de Acriloid sau Plexol, Viscoplex, Empicryl; **polialchilstirenii** cunoscuți sub denumirile comerciale de Santodex; **polimerii eterului vinilic** cu masa moleculară de 3000-4000, stabili până la 110°C (383°C) și care dublează indicile de vâscozitate a uleiului la care se adaugă. Voltolii obținuți prin polimerizarea uleiurilor parafinice supuse unor descărcări electrice cu masa moleculară dublă față de produsul de bază are vâscozitatea de câteva sute de ori mai mare.

Eficacitatea aditivilor-polimeri este în strânsă legătură cu masa moleculară și concentrațiile lor (Fig.14.7.), cât și cu proprietățile uleiului de bază.

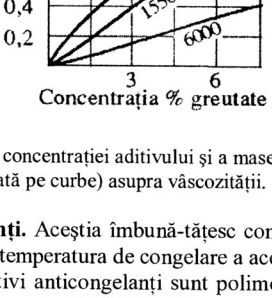


Fig. 14.7. Influența concentrației aditivului și a masei moleculare (indicată pe curbe) asupra vâscozității.

Aditivi anticongelanți. Aceștia îmbună-tățesc comportarea uleiurilor la temperaturi joase, coborând temperatura de congelare a acestora.

Cei mai utilizați aditivi anticongelanți sunt polimetacrilații preparați cu alcooli cu catenă mare (C_{16}) ca Acriloid 966, Plexol 917, Viscoplex SU4 și SU

41. De asemeni, produse de condensare ale fenolului cu naftalina Santopour sau ale parafinei cu naftalina ca Paragelul sau Paraflaw, Xilopur.

În mecanismul de aditivare a anticongelantelor are mare influență concentrația parafinelor (Fig.14.8.), eficacitatea crește cu scăderea conținutului de parafină.

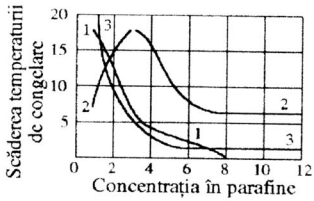


Fig. 14.8. Influența parafinelor asupra temperaturii de congelare: 1-paragel; 2-santopour; 3-voltoli.

Aditivii antioxidanți se adaugă uleiurilor în proporție de 0,2-3%.

Cei mai utilizați aditivi antioxidanți sunt: fenolii (hidrochinona); aminele (fenilendiaminele), care acționează ca întrerupător de lanț; ditiofosfații de zinc (descompun peroxizii); oleatul de staniu, aditivul MT-4 (ce formează pelicule aderente).

Aditivi antioxidanți, au rolul de a preveni degradarea uleiului datorită oxigenului dizolvat. Ei acționează prin distrugerea radicalilor liberi care se formează sau prin neutralizarea acțiunii peroxizilor care apar în mecanismul de oxidare. Cei mai folosiți sunt cei care atacă radicalii liberi (de tip fenolic) și cei care distrug peroxizii (ditiofosfații de zinc).

Antioxidanții de tip fenolic au efect până la aproximativ 180 °C cum este terțbutilparacrezolul (Topanol O) sau unele amine aromatice au același efect.

Ditiofosfații de zinc sunt cei mai utilizați în uleiurile de motoare, atât ca antioxidanți cât și ca agenți anticorozivi și antiuzură pentru diferite oțeluri și aliaje din care sunt făcuți cuzineții. Radicalii existenți la gruparea fosfat pot fi alchili (proveniți de la hidrocarburi alifatice), arili (proveniți de la hidrocarburi aromatice) sau alchil-aril. Radicalii alchil conferă efecte antiuzură, pe când arilii au stabilitate termică mare, dar rezistență hidrolitică mică.

Aditivi detergenți-dispersanți, neutralizanți sunt detergenți metalici, dispersânți nemetalici (fără cenușe) și dispersanții polimerici.

Detergenții metalici dispersează și mențin în suspensie fină materialele solide care apar în ulei datorită oxidării și impurităților existente. Molecula lor este formată dintr-o parte solubilă în ulei (radicalii), o grupă polară (de exemplu sulfonică -SO_3H, fenolică, alcoolică -OH, sau carboxilică -COOH) care leagă metalul și un metal (bariu, calciu sau magneziu).Cei mai utilizați detergenți

metalici sunt sulfonații, fenolații, fosfonații, salicilații, etc. Odată cu acești detergenți se mai introduc și detergenți bazici sau suprabazici care conțin un exces mare de metal sub formă de carbonat sau hidroxid în suspensie coloidală. Acest exces de metal permite neutralizarea acizilor formați prin oxidarea uleiului.

Dispersanții fără cenușe sunt formați dintr-un radical de hidrocarbură cu masă moleculară mare și o grupă polară cu unul sau mai multe elemente chimice (azot, oxigen, fosfor). Cei mai folosiți sunt succinimidele si unii esteri cu masă moleculară mare.

Dispersanții polimerici pot avea funcție dublă, dispersantă și amelioratoare a indicelui de vâscozitate, moleculele având o structură asemănătoare celor care ameliorează indicele de viscozitate sau celor care conferă proprietăți dispersante.

Antispumanții, sunt substanțe care se adsorb ușor formând pelicule cu rezistență mică, înlocuind stratul superficial elastic și rezistent. El previne formarea și stabilizarea spumei datorită agitării uleiului în motoare în timpul funcționării. Aditivul trbuie să fie insolubil în lichidul care spumează, dar să aibă proprietatea de a se dispersa ușor în ulei, formând o suspensie stabilă.

Cei mai întrebuințați antispumanți sunt siliconii, se folosesc în proporții foarte mici (1-100 ppm). De multe ori se constată pierderea acțiunii lor antispumante datorită instabilității dispersiei lor în ulei.

Aditivi polifuncționali adaosuri solide, sunt substanțe care ameliorează mai multe proprietăți ale uleiurilor. Drept aditivi polifuncționali sunt utilizați compuși organici cu fosfor, clor și sulf în moleculă. Ei se folosesc și cu alți aditivi deoarece ei nu influențează decât unele proprietăți.

O largă răspândire cunoaște aditivul Parpoid 35 care are acțiune antigripantă, anticorosivă - antirugină, se adaugă în proporție de 6,2-6,5%.

La noi în țară avem aditivul polifuncțional ICEP-66 care este alchil sulfura fenolatului de bariu.

Grafitul și sulfura de molibden intră în categoria lubrifianților solizi. Sunt formați din cristale foarte fine, sub formă de lamele care se desfac ușor și aderă la suprafața metalelor, asigurând ungerea. Se folosec ca dispersie fină în ulei, când se folosește la presiuni mari. Aceste uleiuri aditivate cu adaosuri solide se folosesc la transmisii mecanice și nu la uleiul de motoare. La motoare pot fi folosite pentru perioada de rodaj, dar sunt contestate, deoarece cristalele adăugate uleiului sunt reținute de filtrele de hîrtie cu care sunt echipate unele motoare actuale.

14.2.4. Uleiuri sintetice şi unsori consistente

Uleiuri sintetice. Pentru funcţionarea unor mecanisme fine şi complexe se folosesc uleiurile sintetice care au caracteristice mai bune ca cele minerale dar care sunt mai scumpe.

Uleiurile sintetice sunt constituite din molecule liniare cu catene mari, au puncte de fierbere ridicate, sunt greu inflamabile sau neinflamabile, nu conţin în molecule grupe puternic polare pentru că aceştia ar favoriza formarea de asociaţii moleculare, au curba vâscozitate-temperatură foarte bună.

Uleiurile sintetice se obţin prin reacţii de polimerizare şi policondensare.

Tipuri de uleiuri sintetice. Cele mai importante tipuri de uleiuri sintetice sunt: uleiurile polimerizate, esterice şi de silicon.

Uleiurile polimerizate se obţin prin polimerizarea hidrocarburilor olefinice inferioare (etenă, butene etc.) în prezenţa $AlCl_3$. Uleiurile polimerizate au dezavantajul ca la 250-300°C se depolimerizează la monomeri volatili şi inflamabili.

Unul din cele mai bune uleiuri polimerizate este cel obţinut prin polimerizarea tetrafluorurei de etilen, a cărui produs este neinflamabil, nu se descompune până la 305°C şi are bune însuşiri dielectrice:

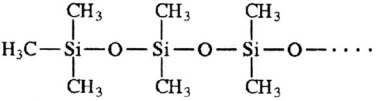
$$nF_2C = CF_2 \rightarrow (-F_2C\text{-}CF_2\text{-})_n$$

Uleiurile esterice se obţin prin condensarea acizilor bibazici (acid ftalic, acid adipic) cu alcoolii superiori (octilic).

în urma acestor reacţii de policondensare se obţin uleiuri cu puncte de congelare scăzute (-30 până la -70 °C sau 243-203K) şi vâscozitate mică (6-9 cSt/50 °C), puncte de inflamabilitate mari 205-235 °C (478-50 K).

Aceste tipuri de uleiuri sunt utilizate cu precădere ca lichide hidraulice, lubrifianti la cuzineţi de mare precizie, motoare pentru aviaţie ce lucrează la temperaturi sccăzute (motoare cu reacţie).

Uleiurile de silicon au în moleculă 4-8 atomi de siliciu şi au structura:



Faptul că au în molecula relative simetrică(nepolară) şi conţine atomi de carbon şi siliciu le conferă caracteristici speciale ca: punct de inflamabilitate ridicat;curba vâscozitate-temperatură cu panta foarte puţin înclinată, ceea ce arată că în limite largi de temperatură(-50 la 450°C) preţ de cost ridicat. Aceste tipuri de uleiuri sunt utilizate ca lichide hidraulice, lubrifianţi pentru instrumente de precizie şi turbo- motoare.

Unsorile consistente sunt sisteme disperse formate din substanţe semifluide sau plastice. Aceste sisteme sunt alcătuite din două faze: o fază lichidă care constituie mediul de dispersie formată dintr-un ulei mineral sau

sintetic şi o fază solidă, mediul dispers, format din săpunuri de Na, K, Ca, Ba, Mg, Al, hidrocarburi solide şi aditivi.

Uleiurile care constituie faza dispersă se găsesc în proporţie de 75-90% din greutatea unsorii, formând un suport structural diferit (fagure) care-I dă unsorii proprietăţi specifice. Utilizarea uleiurilor sintetice (silicon,esterice...) este recomandată pentru unsorile care lucrează în intervale de temperaturi mari (-60 la 250°C).

Faza dispersă solidă este formată din săpunuri ale metalelor alcaline, alcalino-pământoase, metale uşoare şi grele sau hidrocarburi solide (parafine, cerezine, petrolatum), fie compuşi anorganici sau organici(grafit coloidal, negru de fum, silicagel, praf de aluminiu sau zinc, sulfură de molibden, bentonite).

Ameliorarea proprietăţilor de bază a unsorilor consistente se face cu:
- esteri superiori, alcooli sau apăpentru a stabiliza dispersia formată între cele două faze;
- compuşi ai fosforului pentru a mări rezistenţa la oxidare şi îmbătrânire;
- polimeri pentru mărirea aderenţei;
- săpunuri de plumb, compuşi cu sulf sau cu clor pentru mărirea rezistenţei la presiune;
- coloranţi şi odorizanţi.

Clasificarea unsorilor se face după mai multe criterii:
- *după destinaţie*: unsori lubrifiante care reduce frecările şi uzurile şi care rezultă din amestecul ulei mineral şi săpun; unsori consistente de protecţie (vaseline) obţinute din ulei mineral sau parafină, care au caracter neutru, sunt rezistente la oxidare,sunt anticorozive; unsori consistente de etanşare(vaseline şi unsori); unsori consistente pentru mărirea coeficientului de frecare(unsori fricţionale sau de adeziune), obţinute din amestecul de ulei mineral , grăsimi, ceruri şi adezivi(bitum, ulei de in, răşini naturale).
- *după natura fazei solide*: unsori consistente pe bază de săpunuri de Ca, Al, Na, Li, Pb; unsori consistente pe bază de săpunuri complexe (Li-Ca, Li-Ca-Pb); unsori consistente pe bază de hidrocarburi solide.
- *după consistenţă*: unsorile se clasifică în 9 grupe pe bază de indicii de consistenţă(inversul penetraţiei) şi face o apreciere calitativă a unsorilor lubrifiante.

Caracteristici fizico-chimice.Cele mai importante caracteristici ale unsorilor sunt: omogenitatea, limite de rezistenţă, punctul de picurare, penetraţia, vâscozitatea, stabilitatea coloidală, stabilitatea chimică, conţinutul de impurităţi mecanice şi de apă.

Unsorile consistente trebuie să fie *omogene* adică să nu conţină bule de aer vizibile cu ochiul liber, impurităţi mecanice şi nici săpun nedizolvat, deoarece n-ar asigura o ungere perfectă pe toată suprafaţa. Pentru a determina această proprietate, se unge o suprafaţă de sticlă curată cu un strat de 1mm unsoare şi se analizează transparenţa.

Limita de rezistență este dată de valoarea presiunii la care unsoarea începe să curgă datorită distrugerii scheletului structural al unsorii.

Punctul de picurare este temperatura la care cade prima picătură de unsoare încălzită. Valoarea temperaturii de picurare este dată de natura săpunului folosit, dar și de proporția acestuia. Punctul de picurare împreună cu limita de rezistență ne indică temperatura maximă de utilizare a unsorii.

Penetrația este adâncimea în milimetrii la care pătrunde în unsoare timp de 5 secunde, un con a cărui formă și greutate sunt standardizate.

Vâscozitatea unsorii consistente variază cu temperatura și cu viteza de deplasare a straturilor. Ca urmare a distrugerii rețelei spațiale a unsorii, vâscozitatea scade cu creșterea vitezei.

Stabilitatea coloidală și cea chimică sunt determinate de o serie de factori ca: temperatură, presiune malaxare.

Unsoarea este un edificiu coloidal cu o structură spațială bine determinată. Rezistența împotriva distrugerii acestei structuri și a separării uleiului mineral o numim stabilitate coloidală și este dată de g ulei/100g unsoare. Ea poate fi mărită prin mărirea cantității fazei disperse și prin aditivare.

Stabilitatea chimică a unsorilor este dată de rezistența la acțiunea oxigenului din aer, respectiv la efectul coroziv al lor.Datorită acestui efect apar produse acide care închid la culoare unsoarea și o fluidizează. De aceea se recomandă utilizarea de inhibitori de oxidare.

Datorită procesului tehnologic, a materiilor prime, depozitării și manipulării defectuoase în unsori pot apărea *impurități mecanice*,care trebuie îndepărtate când depășesc limitele admise.

În unsorile consistente, *apa* are rol de stabilizator al sistemului, conținutul ei fiind dat de natura săpunului.

14.2.5. Lubrifianți solizi

Lubrifianții solizi pe baza modului lor de formare și a proprietăților fizice, se pot împărți în următoarele grupe: *substanțe cu structură cristalină lamelară* (grafitul, disulfura de molibden, nitrura de bor, cloritul de zirconiu); *metale moi*; *substanțe organice de conversie* (oxizi ai diferitelor metale, sulfuri, cloruri, fosfați); *substanțe nemetalice* (sticlă, carburi, bromuri, materiale grafito-ceramice).

Lubrifianții solizi trebuie să aibă: aderență bună la material; capacitatea de a forma un film continuu și durabil; elasticitate și stabilitate termică; conductibilitate electrică; inerție chimică și lipsă de corozivitate; coeficient de frecare mic, realizat prin rezistență mică la forfecare și duritate redusă; granulație fină și uniformă; lipsa de impurități cu caracter abraziv. De asemenea, eficacitatea lubrifianților solizi este dependentă de rugozitatea și de tehnologia de prelucrare a suprafeței suport.

Lubrifianții cu structură lamelară formează filme pe suprafețele metalice micşorând frecarea şi favorizând alunecarea uşoară, au o stabilitate față de temperatură şi presiune mai mare decât a uleiurilor minerale. Scăderea coeficientului de frecare se datoreşte rețelei hexagonale în care cristalizează.

Fenomenul de lubrifiere al acestor substanțe se datoreşte orientării lamelelor paralel cu suprafețele care alunecă.

Bisulfura de molibden se comercializează sub formă de paste şi unsori formate din componentul solid (MoS_2) amestecat cu ulei mineral şi sintetic (silicon sau poliglicol) sau cu o unsoare consistentă pe bază de săpun de litiu. Bisulfura de molibden mai poate fi utilizată sub formă de lacuri lubrifiante întărite la rece sau la cald (100-200°C) când MoS_2 este fin dispersată în rășini epoxidice amastecate cu un lichid volatile.

Grafitul se utilizează sub formă coloidală, în particule sub 2μm care formează suspensii stabile în uleiuri. Are preț de cost mai scăzut decât MoS_2 , dar este inferior deoarece are un coeficient de frecare mai mare şi nu rezistă la presiuni mari. Sub formă de suspensie coloidală în ulei, grafitul se utilizează ca adaos la uleiurile minerale recomandate pentru rodajul motoarelor pentru lagărele ce funcționează la cald şi pentru lubrifianți cu durată lungă de utilizare.

Metalele moi ca: In, Pb, Sn, Ag, Ba, Zn, Cu se pot depune pe in metal mai dur prezentând rezistență redusă la forfecare.

Substanțele organice de conversie, rezultate din reacții pe suprafețele de frecare, cel mai frecvent ca urmare a acțiunii aditivilor antiuzură, au acțiune lubrifiantă.

Aditivii care conțin sulf, clor, fosfor, zinc la temperatură şi presiune ridicată, reacționează direct cu fierul formând filme de sulfuri, cloruri, fosfuri de fier cu rezistență mică la forfecare.

Tricrezilfosfatul formează la suprafața oțelului fosfuri cu punct de topire scăzut care reduc frecarea.

Substanțe anorganice nemetalice ca oxizii, silicații, fosfații, etc. sunt incluse în categoria lubrifianților deoarece prezintă un coeficient de frecare scăzut în condițiile de temperatură şi de sarcină a cuplei de frecare. Se utilizează: PbO (>550°C), Al_2O_3 (900°C), sticla (până la 700°C), etc.

15. MATERIALE CERAMICE CLASICE ŞI SPECIALE

15.1. Materiale ceramice clasice

Numeroase materiale ceramice folosite în tehnică şi electrotehnică cum sunt: oxidul de aluminiu, gresia, andaluzitul, steatitul (este o varietate de talc), talcul, minereurile de Ti şi Zr se utilizează la fabricarea *porţelanului tehnic* care se întrebuinţează la confecţionarea veselei chimice şi a porţelanului electrotehnic de izolare, a unor produse antiacide, tuburilor pirometrice.

Izolatorii – cu conţinut ridicat de oxid de aluminiu şi din steatit sau din mase talco-argiloase, se caracterizează prin:

- rezistenţă mecanică mare
- stabilitate termică
- proprietăţi bune de izolatori în condiţii grele de funcţionare

Materialele ceramice cu conţinut ridicat de oxid de aluminiu se utilizează pentru fabricarea izolatorilor folosiţi pentru bujiile motoarelor de avioane, vase de laborator şi produse refractare.

Creuzetele de laborator şi capsulele din corindon (α-Al_2O_3) şi sillimanit (Al_2O_3 –SiO_2) se fabrică prin metoda turnării. Produsele cu conţinut de mullit, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (rezultat prin arderea caolinului) posedă o serie de calităţi superioare, în primul rând proprietăţi izolatoare foarte bune care le conferă o largă utilizare în diferite domenii ale tehnicii.

Din mase talco-argiloase se fabrică izolaţia pentru bujii iar din produse steatice (talc, steatit) cu compoziţia între $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ până la $4MgO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$, piese necesare în radiotehnică.

15.2. Materiale ceramice speciale

Tehnica modernă solicită tot mai mult ceramici tehnice de vârf de înaltă rezistenţă, anticorozive şi rezistente la temperaturi înalte.

La baza tuturor tehnologiilor de obţinere a ceramicelor speciale se află problema obţinerii de pulberi cu anumite caracteristici, de o anumită fineţe (0,2-0,8μm), cu înaltă rezistivitate şi uşor sinterizabile.

În Japonia s-a realizat un nou material ceramic transparent pe bază de azotură de aluminiu (AlN), de înaltă puritate şi cu o mare valoare comercială.

Azotura de aluminiu se remarcă şi prin conductivitate termică foarte mare, rezistenţă la şoc şi coroziune, precum şi proprietăţi electroizolante şi rezistenţă foarte bune. Se apreciază că noul produs va înlocui pe cele existente, bazate pe oxizi de aluminiu şi beriliu. În prezent, întreprinderea vinde produsul ca substrat (compozite) pentru circuite integrate cu înaltă conductibilitate termică.

Electronica este sectorul în care ceramicele speciale de vârf se afirmă în mod deosebit, inclusiv sub formă de compozite. Microminiaturizarea componentelor din acest domeniu au impulsionat utilizarea acestora în noile generații de computere, de microprocesoare, de componente sofisticate necesare domeniilor aeronautice, spațiale și militare. În aceste domenii au fost promovate, azotura de aluminiu la confecționarea de substraturi dielectrice de înaltă conductibilitate termică, mai ales sub formă de compozite întărite cu mullit/ZrO_2, Al_2O_3/ ZrO_2, precum și ZnO la confecționarea de varistoare.

În prezent, cercetările din domeniul ceramicelor speciale se dezvoltă în vederea obținerii următoarelor grupe de bază:

- *ceramici cu funcțiuni electrice și magnetice*: dielectrici, feroelectrici, piezoelectrici, termoelectrici, semiconductori, conductori ionici rezistenți și ferite;
- *ceramici cu funcții optice*: ceramici transparente, electrooptice și electromagnetice;
- *ceramici cu funcții chimice*: senzori de gaz și umiditate; suporți de catalizatori, electrozi și separatori de gaz și lichide;
- *ceramici cu funcții termice*: superrefractare, izolatori termici, materiale rezistente la șoc termic, fibre și compozite, materiale de încălzire;
- *ceramici cu funcții mecanice*: componente pentru mașini termice, scule aşchetoare;
- *ceramici cu funcții nucleare*: ceramica de fuziune (combustibili ceramici) și pentru fuziunea nucleară;
- *ceramici cu funcții biologice (bioceramice)*: ceramici bioinerte (aplicații ortopedice, dentare, maxilo-faciale), ceramici resorbabile, ceramici cu suprafețe reactive pentru enzime și ceramici pentru aparatura medicală.

15.3. Compozite speciale

Compozitele sunt materiale constituite din doi sau mai mulți componenți care formează următoarele faze distincte:

- *matricea*, o fază continuă majoritară de natură metalică, ceramică sau organică;
- *elementul de structură*, o fază minoritară care poate avea geometrii diferite, formată din umpluturi disperse (pulberi metalice, talc, caolin, carbonat de calciu, mică, azbest, rășini sintetice, etc.) laminate și fibre (metal, sticlă, oxid de aluminiu, grafit, bor, carbon, etc.).

Compozitele pot apărea într-o gamă largă derivată din varietatea mare a fibrelor și matricelor ce pot apărea în alcătuirea lor. Spre deosebire de amestecurile și aliajele obișnuite, compozitele sunt materiale cu proprietăți

superioare componenților puri. Ele mențin caracteristicile individuale ale fiecărui component care contribuie la cele ale compozitei prin calități , nu și prin defectele sale.

În prezent se pot realiza compozite speciale, materiale noi foarte rigide sau flexibile, dure, înalt rezistente la tracțiune, încovoiere, șoc, la temperaturi foarte joase sau foarte înalte, electroconductoare sau izolatoare, termoizolatoare, neinflamabile, etc.

Se apreciază că în mileniul trei, se vor utiliza din ce în ce mai multe compozite speciale și mai puțin metale.

Clasificare:

1. *Compozite rezultate prin depunerea de filme metalice sau semiconductoare pe suporturi dielectrice (sticlă, ceramică, mase plastice)*

Depunerea filmelor metalice pe dielectrici se folosește în cele mai diferite domenii ale tehnicii moderne: microelectronică, electronica frecvențelor înalte, calculatoare, automatică, circuite integrate, tehnica laserilor, tehnologia captării energiei solare, dar și în domenii mai puțin tehnice: arta decorativă și designul produselor de larg consum.

Principalele metode de obținere a filmelor metalice pe suport dielectric pot fi clasificate în: metode fizice, metode chimice (descompuneri termice, descompunerea chimică a vaporilor, reduceri din soluții apoase), metode de peliculizare cu ajutorul pastelor.

- *Filme de metale nobile (aur, argint, platină) prin descompunerea termică a unor compuși organometalici (terpensulfurile, rezinații, esterii).* Aceste filme se depun pe sticlă, ceramică sau alumină.

Terpensulfurile, rezinații și esterii dizolvați în solvenți adecvați și aduși la o vâscozitate corespunzătoare se amestecă în proporții stabilite, obținându-se preparatele de metalizare de tipul propus. Astfel de preparate se aplică pe suporturi dielectrice de sticlă sau ceramică și se ard în cuptoare, în atmosferă oxidantă, la 500 °C, respectiv la 800 °C, dând naștere la filme strălucitoare, aderente, rezistente la agenți chimici, cu rezistivitate variabilă, în funcție de compoziția preparatului și de grosimea stratului.

- *Depunerea de filme metalice pe dielectrici prin reacții de reducere din soluții apoase.* Pe această cale se depun metale nobile pe suporturi de sticlă sau de material plastic, sub forma unor oglinzi de înaltă calitate. Acest gen de filme metalice se folosesc cu rezultate excepționale la realizarea contactelor electrice care funcționează în medii agresive, la terminalele circuitelor imprimate, în protecția anticorozivă a filmelor de metale comune, precum și ca activatori în procesele de metalizare a dielectricilor de metale comune.

- *Filme de metale comune și filme semiconductoare aplicate pe sticlă.* Prin aplicarea pe suprafața sticlei a unui film conductor sau semiconductor se obțin geamuri termoreflectante. În ultimul timp, aceste produse au devenit tot mai

solicitate, datorită efectului economic privind reducerea consumului energetic, atât la încălzirea cât şi la răcirea locuinţelor şi a spaţiului de lucru.

Prin depunerea pe geamul obişnuit a unui film metalic submicronic, se obţin geamuri termoreflectante capabile să reflecte 50-60% din radiaţiile IR şi să transmită 30-50% din radiaţiile vizibile. Geamurile peliculizate se utilizează la turnurile de control ale aeroporturilor, la centralele telefonice, hale industriale etc., în vederea evitării încălzirii excesive vara. Pe aceleaşi principii se pot obţin oglinzi pe bază de nichel şi cupru, care prezintă o reflexie pentru radiaţiile vizibile de aproximativ 60%.

Prin acoperirea geamurilor obişnuite cu filme semiconductoare pe bază de oxizi metalici, se obţin geamuri termoreflectante transparente, care au proprietatea de a transmite circa 80-90% din radiaţiile vizibile şi de a reflecta 30-50% din radiaţiile IR cu lungimi de undă $\lambda<2\mu m$.Utilizarea geamurilor de acest gen contribuie la reducerea cu 30-40% a pierderilor de căldură prin suprafaţa lor.

Geamurile termoreflectante transparente sunt acoperite cu oxizi metalici cum sunt SnO_2 , TiO_2 sau In_2O_3, prin depunere chimică din vapori. Suportul de sticlă se aduce în contact cu vaporii substanţei de peliculizat, de exemplu $SnCl_4$, la o temperatură de 550 °C, unde prin hidroliză cu vaporii de apă dopaţi cu HF 3,8%, se obţine SnO_2.

După un alt procedeu, un preparat format din rezinaţi cu conţinut de oxizi de cadmiu, staniu sau cupru dizolvaţi în ciclohexanonă, se aplică pe geam prin pulverizare, la o presiune de 1,5-2 atm, după care se ard în cuptor tunel la 500 °C, în atmosferă oxidantă. Se obţine o peliculă transparentă şi reflectoare de căldură. Astfel de geamuri se utilizează la construcţii civile şi industriale, la construcţii de sere, ecrane de protecţie anticalorice, vizoare pentru cuptoare industriale, la realizarea echipamentelor de captare a energiei solare etc.

2. *Compozite rezultate prin depunerea (grefarea) de pelicule de polimeri pe substraturi metalice.*

Tehnica de obţinere a unor de compozite este o adevărată „altoire" a polimerilor pe metale. Pentru aderarea şi grefarea polimerilor pe metale se folosesc 3 metode:

- metoda evaporării: metalele se introduc în soluţia rezultată prin dizolvarea polimerului într-un solvent corespunzător, apoi se scot şi se lasă să se evapore solventul;
- depunerea şi polimerizarea cu ajutorul plasmei: moleculele organice şi metalul se plasează într-un mediul gazos. Sub efectul unei descărcări electrice se formează o plasmă care reacţionează cu suprafaţa metalului ;
- metoda electrochimică: substratul este utilizat ca un electrod în contact cu monomerii aflaţi în soluţie.

Prin aderarea şi grefarea polimerilor pe un metal se poate realiza lipirea a două metale, procedeu folosit la asamblarea avioanelor, a aparatelor electrocasnice şi a maşinilor industriale când lipirea înlocuieşte sudarea sau nituirea. În aeronautică şi în industria automobilelor, situaţia cea mai frecventă urmăreşte lipirea a două substanţe metalice când se realizează un „sandwich": metal-polimer-metal.

Aderarea polimerului pe un metal este un fenomen fizico-chimic care guvernează lipirea metalelor cât şi protecţia lor împotriva coroziunii mediului.

3. *Compozite de tip circuite hibride pentru electrotehnică*

Printre componentele ce intervin în construcţia unui circuit hibrid se află filmele subţiri şi filmele groase, realizate din diferite tipuri de materiale ceramice (Tabelul 15.1.).

Tabelul 15.1. Materiale care intră în construcţia unui circuit hibrid

Elementul circuitului	Pasta pentru filmul subţire	Pasta pentru filmul gros
Substrat	Aluminiu Beriliu	Cuarţ Ferită Aluminiu Beriliu
Condensator	Argint Aur Cupru Aliaje	Nichel Aluminiu Cupru Cupru
Rezistenţă	Oxid de ruteniu Rutenat de plumb	Crom Tantat
Izolaţie	Sticlă Poliimidă Oxid de titan Titanat de bariu	Dioxid de argint Azotură de siliciu Oxid de titan
Contacte	Aur Aluminiu Cupru	Aur Aluminiu Cupru

Potențiale standard și variația acestora cu concentrația

Semireacția de tipul Ox + ze^- → Red	ε° [V]	Ecuația potențialului de electrod ε[V]
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2,92	$\varepsilon = -2,92 + 0,059 \cdot \lg [K^+]$
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	−2,90	$\varepsilon = -2,90 + 0,030 \cdot \lg [Ba^{2+}]$
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	−2,87	$\varepsilon = -2,87 + 0,030 \cdot \lg [Ca^{2+}]$
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2,71	$\varepsilon = -2,71 + 0,059 \cdot \lg [Na^+]$
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2,36	$\varepsilon = -2,36 + 0,030 \cdot \lg [Mg^{2+}]$
$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$	−2,25	$\varepsilon = -2,25 + 0,030 \cdot \lg (pH_2/[H^-]^2)$
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1,66	$\varepsilon = -1,66 + 0,020 \cdot \lg [Al^{3+}]$
$AlO_2^- + 2\,H_2O + 3e^- \rightarrow Al + 4OH^-$	−2,35	$\varepsilon = -2,36 + 0,02 \cdot \lg [AlO_2^-]/[OH^-]^4$
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	−1,05	$\varepsilon = -1,05 + 0,030 \cdot \lg [Mn^{2+}]$
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0,76	$\varepsilon = -0,76 + 0,030 \cdot \lg [Zn^{2+}]$
$ZnO_2^{2-} + 2\,H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$	−1,22	$\varepsilon = -1,22 + 0,03 \cdot \lg [ZnO_2^{2-}]/[OH^-]^4$
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	−0,74	$\varepsilon = -0,74 + 0,020 \cdot \lg [Cr^{3+}]$
$Au(CN)_2^- + e^- \rightarrow Au + 2CN^-$	−0,61	$\varepsilon = -0,61 + 0,059 \cdot \lg [Au(CN)_2]/[CN^-]^2$
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0,44	$\varepsilon = -0,44 + 0,03 \cdot \lg [Fe^{2+}]$
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	−0,40	$\varepsilon = -0,40 + 0,03 \cdot \lg [Cd^{2+}]$
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	−0,28	$\varepsilon = -0,28 + 0,03 \cdot \lg [Co^{2+}]$
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0,25	$\varepsilon = -0,25 + 0,03 \cdot \lg [Ni^{2+}]$
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0,14	$\varepsilon = -0,14 + 0,03 \cdot \lg [Sn^{2+}]$
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0,13	$\varepsilon = -0,13 + 0,03 \cdot \lg [Pb^{2+}]$
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	−1,69	$\varepsilon = -1,69 + 0,03 \cdot \lg [Pb^{4+}]$
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0	$\varepsilon = +0,03 \cdot \lg [H^+]^2/pH_2$
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15	$\varepsilon = +0,15 + 0,03 \cdot \lg [Sn^{4+}]/[Sn^{2+}]$
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+0,15	$\varepsilon = +0,15 + 0,03 \cdot \lg [S_4O_6^{2-}]/[S_2O_3^{2-}]^2$
$Cu^{2+} + 1e^- \rightarrow Cu^+$	+0,15	$\varepsilon = 0,15 + 0,059 \cdot \lg [Cu^{2+}]/[Cu^+]$
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,34	$\varepsilon = 0,34 + 0,03 \cdot \lg [Cu^{2+}]$
$I_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54	$\varepsilon = 0,54 + 0,03 \cdot \lg I/[I^-]^2$
$MnO_4^- + 3e^- + 2\,H_2O \rightarrow MnO_2 + 4HO^-$	+0,60	$\varepsilon = 0,60 + 0,02 \cdot \lg [MnO_4^-]/[HO^-]^4$
$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$	+0,68	$\varepsilon = 0,68 + 0,03 \cdot \lg pO_2 \cdot [H^+]^2/[H_2O_2]$
$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77	$\varepsilon = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \cdot [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$
$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$	+0,80	$\varepsilon = 0,80 + 0,059 \cdot \lg [Ag^+]$
$O_2 + 4H^+(10^{-7}M) + 4e^- \rightarrow 2\,H_2O$	+1,78	$\varepsilon = 1,78 + 0,015 \cdot \lg pO_2[H^+]^4$
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0,85	$\varepsilon = 0,85 + 0,03 \cdot \lg [Hg^{2+}]$
$Cu^{2+} + 1e^- + I^- \rightarrow CuI_{(s)}$	+0,88	$\varepsilon = 0,88 + 0,059 \cdot [Cu^{2+}][I^-]$
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,07	$\varepsilon = 1,07 + 0,03 \cdot \lg [Br_2]/[Br^-]^2$
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	+1,19	$\varepsilon = 0,19 + 0,03 \cdot \lg [Pt^{2+}]$
$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+1,23	$\varepsilon = 1,23 + 0,03 \cdot \lg [Mn^{2+}]/[H^+]^4$
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36	$\varepsilon = 1,36 + 0,03 \cdot \lg pCl_2/[Cl^-]^2$
$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14\,H^+(1M) \rightarrow 2Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33	$\varepsilon = 1,33 + 0,01 \cdot \lg [Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}/[Cr^{3+}]^2$
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	$pH = 0$	$\varepsilon = 1,50 + 0,02 \cdot \lg [Au^{3+}]$
$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+(1M) \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,50	$\varepsilon = 1,51 + 0,012 \cdot \lg [MnO_4^-][H^+]^8/[Mn^{2+}]$
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+1,51 $pH = 0$	$\varepsilon = 2,01 + 0,03 \cdot \lg [S_2O_8^{2-}]/[SO_4^{2-}]^2$
	+2,01	

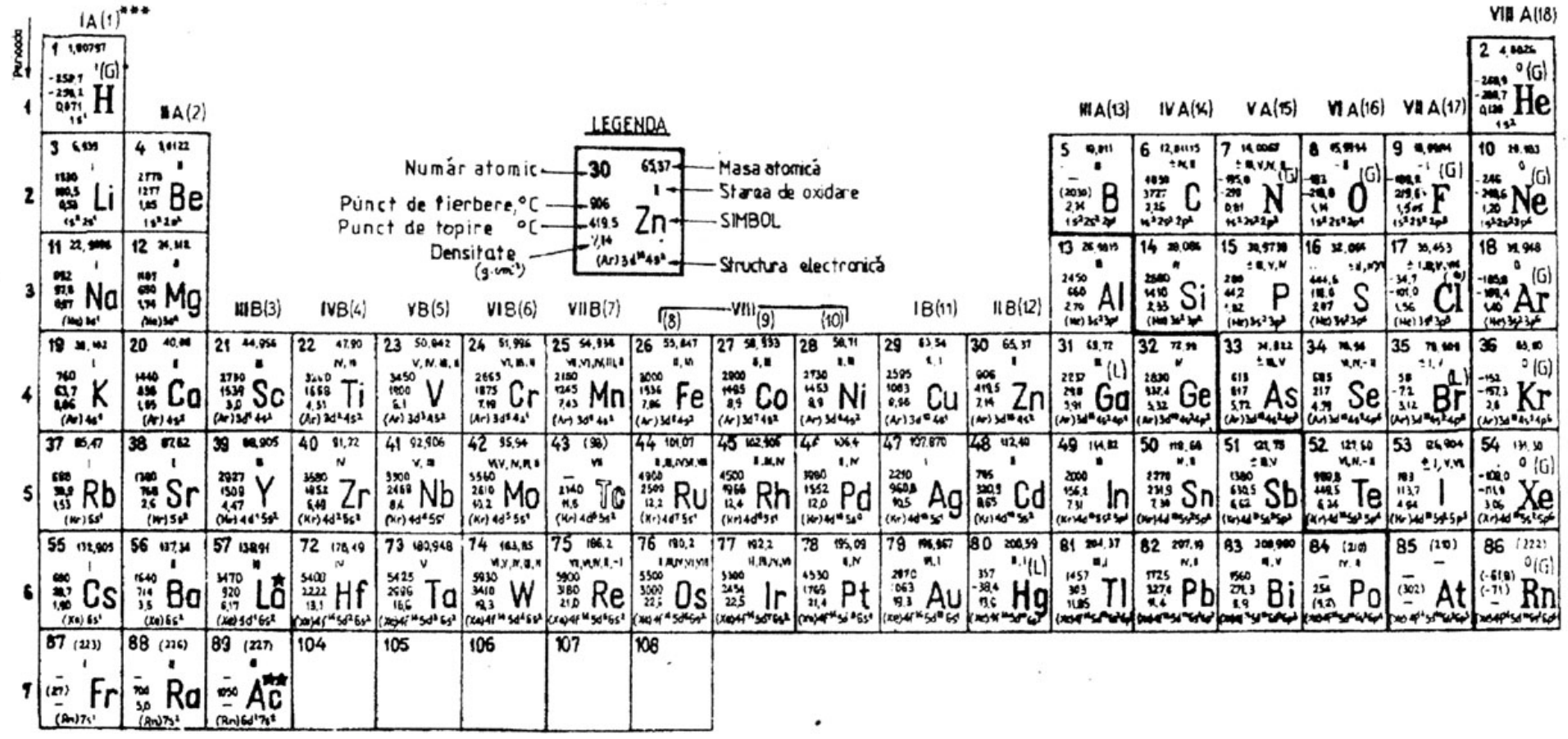
Căldura de formare $\Delta H°$, entropia $S°$ și energia liberă de formare $\Delta G°$ pentru cîteva substanțe la 298 K și $1{,}013 \cdot 10^5$ N·m^{-2}

Substanța	Starea	$\Delta H°_{298}$ (kcal·mol^{-1})	$S°_{298}$ (cal·mol^{-1}·grad^{-1})	$\Delta G°_{298}$ (kcal·mol^{-1})
H_2	g	0	31,2	0
O_2	g	0	49,003	0
H_2O	g	− 58,8	45,1	− 54,6
H_2O	l	− 68,3	16,7	− 56,7
N_2	g	0	45,8	0
NH_3	g	− 11,0	45,9	− 3,9
NO	g	21,6	50,3	+ 20,7
NO_2	g	− 9,0	57,5	− 19,1
HNO_3	l	− 41,4	37,2	—
Cl_2	g	0	53,3	0
HCl	g	− 22,1	44,7	− 22,8
S	g	0	7,6	0
H_2S	g	− 4,8	49,1	− 7,9
SO_2	g	− 70,9	59,2	− 71,8
H_2SO_4	g	193,7	47,9	—
C	g	0	1,36	0
CH_4	g	− 17,9	44,5	− 12,1
C_2H_2	g	54,2	48,0	50,0
C_2H_4	g	12,5	52,4	16,3
C_2H_6	g	− 20,2	54,8	− 7,9
CO	g	− 26,4	47,3	− 32,8
CO_2	g	− 94,1	51,1	− 94,3
Na	s	0	12,2	0
NaOH	s	− 102,0	13,8	− 90,5
NaCl	s	− 98,3	17,3	− 91,7
$NaNO_3$	s	− 111,5	27,9	− 87,45
Fe	s	0	6,5	0
Fe_2O_3	s	− 196,5	31,5	− 177,1
Fe_3O_4	s	− 266,9	35,9	− 242,4
FeS	s	− 23,1	16,1	− 22,9
FeS_2	s	− 35,5	12,7	− 36,1
Al_2O_3	s	− 380,1	12,2	− 376,8
PbS	s	− 22,5	21,8	− 22,15

Denumiri ştiinţifice şi tehnice ale unor substanţe naturale şi produse industriale

Nr. crt.	Produsul	Natural (nat.) Industrial (ind.)	Conţine
0	1	2	3
1	Diamant	nat.	C (pur, cubic)
2	Grafit	nat.	C (pur, hexagonal)
3	Aramă	ind.	Cu
4	Cositor	ind.	Sn
5	Antimoniu	ind.	Sb
6	Fluorină	nat.	CaF_2
7	Sare gemă	nat.	NaCl
8	Silvină	nat.	KCl
9	Ţipirig	ind.	NH_4Cl
10	Sublimat coroziv	ind.	$HgCl_2$
11	Cuarţ, silicat	nat.	SiO_2
12	Corindon, rubin, safir	nat.	Al_2O_3 crist.
13	Alumină	ind.	Al_2O_3 amorf
14	Hematit	nat.	Fe_2O_3
15	Magnetită	nat.	Fe_3O_4
16	Casiterit	nat.	SnO_2
17	Var nestins	ind.	CaO
18	Alb de zinc	ind.	ZnO
19	Perhidrol	ind.	H_2O_2 ($c = 30\%$)
20	Bauxită	nat.	AlO(OH)
21	Rugină		FeO(OH)
22	Blendă	nat.	SnS
23	Galenă	nat.	PbS
24	Cinabru	nat.	HgS
25	Pirită	nat.	Fe_2S_2
26	Argentit	nat.	Ag_2S
27	Bismutină	nat.	Bi_2S_3
28	Stibină	nat.	Sb_2S_3
29	Calcopirită	nat.	$CuFeS_2$
30	Realgar	nat.	AsS
31	Auripigment	nat.	As_2S_3
32	Carbid	ind.	CaC_2
33	Cementită	ind.	Fe_3C
34	Sodă caustică	ind.	NaOH
35	Potasă caustică	ind.	KOH
36	Hidrargilit	nat.	$Al(OH)_3$
37	Var stins	ind.	$Ca(OH)_2$ (suspensie)
38	Apă tare	ind.	HNO_3
39	Vitriol	ind.	H_2SO_4
40	Sare Glauber	ind.	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
41	Sare amară	ind.	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$
42	Piatră vînătă	ind.	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$
43	Anhidrit	nat.	$CaSO_4$
44	Gips	nat.	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
45	Baritină	nat.	$BaSO_4$
46	Celestină	nat.	$SrSO_4$
47	Calaican	nat.	$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$
48	Alaun	ind.	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
49	Vitrioli	ind.	$M''SO_4 \cdot 7\,H_2O$
50	Salpetru de India	nat.	KNO_3
51	Salpetru de Chile	nat.	$NaNO_3$

Tabelul periodic al elementelor



Nota.

Simbolurile imprimate cu negru corespund la solide
Simbolurile însoțite de (G) corespund la gaze
Simbolurile însoțite de (L) corespund la lichide

★ Simbolul de tipul Am și altele reprezintă elemente artificiale

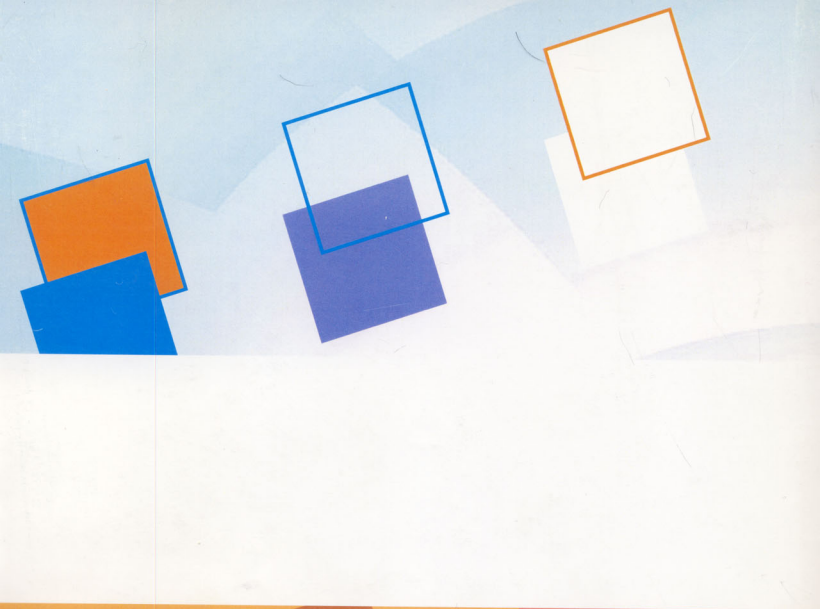
★★ Simbolul de tipul Am și altele reprezintă elemente artificiale

*** Conform recomandărilor IUPAC desemnarea grupelor se face prin cifre arabe drepte, de la 1 la 18

BIBLIOGRAFIE

1. Atkins P.W., *Tratat de chimie fizică,* Editura Tehnică, 1996.
2. Dumitru Gh. şi col., *Chimie,* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
3. Mihalcu M., Drăgănoiu M., *Coroziunea şi combaterea ei în industria chimică,* Editura Tehnică, 1978.
4. Negoiu D., *Tratat de chimie anorganică, vol I şi II,* Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.
5. Nenițescu C.D., *Chimie Generală*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1985.
6. Niac G. *Chimie fizică,* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1966.
7. Niac G. şi col., *Formule, tabele şi probleme de chimie fizică*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
8. Oniciu L., *Coroziunea metalelor*, Editura Ştiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986.
9. Oniciu L., *Chimie fizică - Electrochimie,* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973.
10. Pauling L., *Chimie Generală,* Editura Ştiințifică, Bucureşti, 1972.
11. Ripan R., Ceteanu I., *Chimia metalelor, vol. I-II,* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967.
12. Tomescu M., Constantinescu E., *Chimie şi coroziune,* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
13. Marcu Gh., *Chimia modernă a elementelor metalice,* Editura Tehnică, Bucureşti, 1993.
14. Stoica L. şi colab, *Chimie generală şi analize tehnice,* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1991.
15. Albert F. M. şi colab. *Chimie Generală*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967.
16. Rădulescu G. A. Petre I. *Combustibili, uleiuri şi exploatarea autovehiculelor*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986.
17. Anghelache I. *Noi combustibili pentru automobile*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1994.
18. Macarovici C., Chimie anorganică-Metale, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
19. Gheorghiu C., Antonescu I., Zălaru F., *Chimie*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982.
20. Mărculeţiu V., Stoica L., Constantinescu I., *Aplicaţii de calcul în chimia generală şi anorganică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1981.

21. Marcu Gh., Brezeanu M., Bejan C., Cătuneanu R., Bâtcă A., *Chimie anorganică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982.
22. Drăgulescu C., Petrovici E., *Introducere în chimia anorganică modernă*, Editura Facla, Cluj,1973.
23. Stern S., Landauer O., Mateescu C., Geană D., *Chimie fizică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982.
24. Bâtcă A., *Chimie anorganică modernă în întrebări şi răspunsuri,* Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.
25. Stoica L., Constantinescu I., Mărculeţiu V.T., *Chimie generală în exerciţii, probleme şi teste*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1993.



ISBN: 978-973-742-785-4